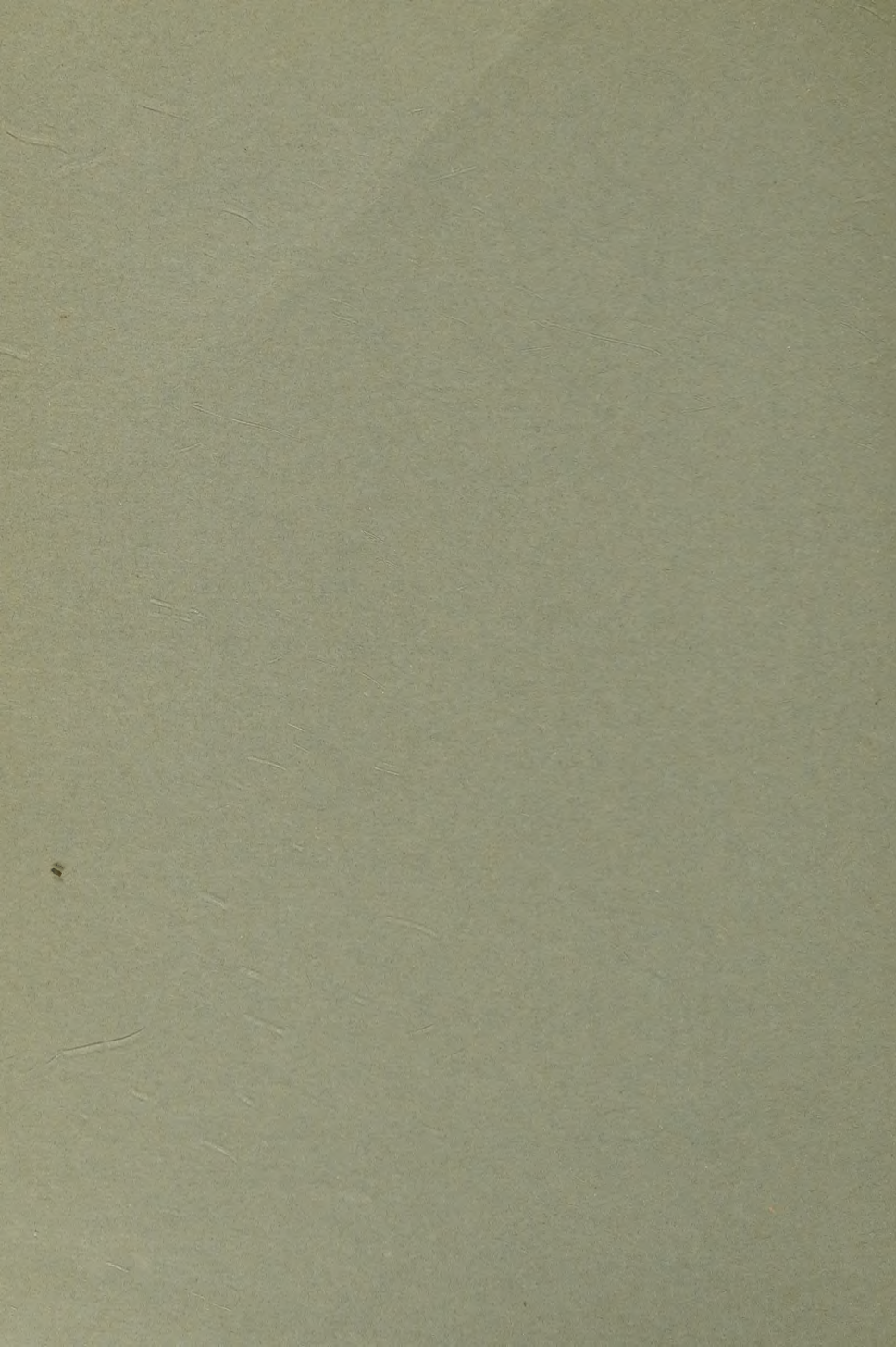


**Systematische Untersuchungen zum Verteilungsverhalten der
Elemente Aluminium, Gallium, Indium und Thallium**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Chemie
an der Ruhr—Universität Bochum

von
KLAUS HENNING
BOCHUM

BOCHUM 1968



Systematische Untersuchungen
zum Verteilungsverhalten der Elemente
Aluminium, Gallium, Indium, Thallium

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität Bochum

von

Klaus Henning
Bochum

Bochum 1968



Dissertation eingereicht am 10. Januar 1968

Tag der mündlichen Prüfung: 18. März 1968

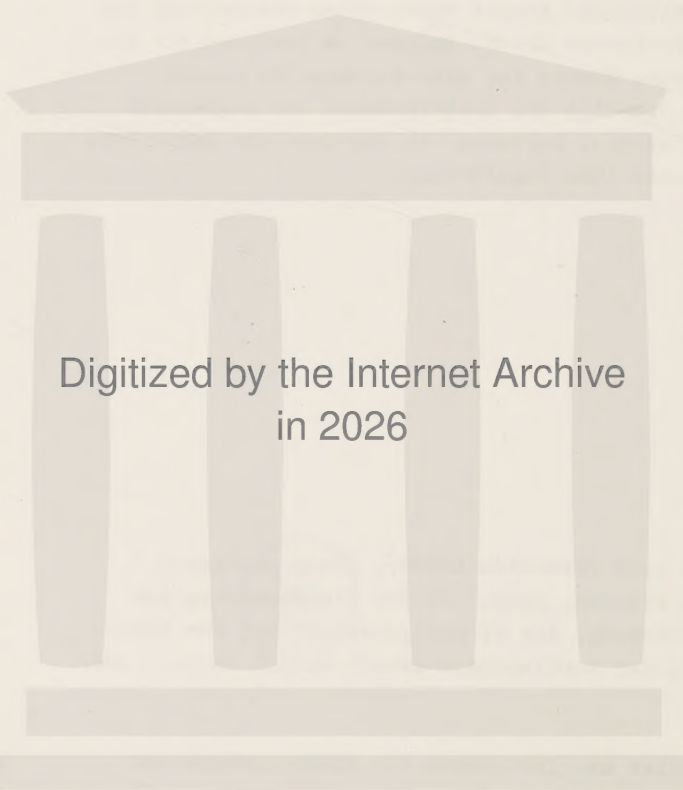
Referent: Professor Dr. H. Specker

Korreferent: Professor Dr. G. Bergmann

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Specker im Institut für Anorganische Chemie der Ruhr-Universität Bochum (z.Zt. Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund) in der Zeit von April 1966 bis Januar 1968 angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Specker, danke ich für die Förderung und Unterstützung, die er mir jederzeit bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zuteil werden ließ.

Dem Leiter des Institutes für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Herrn Professor Dr. H. Kaiser, bin ich zu Dank verpflichtet, die Einrichtungen des Institutes benutzen zu dürfen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546621_0003

Inhaltsverzeichnis

<u>1. Einleitung</u>	Seite
1.1. Die Extraktion als Trennverfahren	8
1.2. Problemstellung	10
<u>2. Theoretischer Teil</u>	12
2.1. Definitionen	12
2.2. Allgemeine Charakterisierung des Extraktions- vorganges	13
2.3. Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung extrahierter Verbindungen	16
2.3.1. Die Methode der kontinuierlichen Variation	17
2.3.2. Die konduktometrische Verteilungstitration	18
2.3.3. Analyse der organischen Phase	19
2.3.4. Die Geradenmethode nach ASMUS	19
2.3.5. Die logarithmische Methode nach McKAY	21
<u>3. Experimenteller Teil</u>	23
3.1. Lösungsmittel und Reagentien	23
3.2. Analytische Verfahren	24
3.2.1. Die photometrische Bestimmung von Gallium(III), Indium(III) und Thallium(III)	24
3.2.2. Die photometrische Bestimmung von Aluminium(III)	25
3.2.3. Die potentiometrische Halogenidbestimmung	26
3.3. Durchführung der Verteilungsversuche	26
3.4. Das Extraktionsverhalten von Gallium(III) bei der Verteilung zwischen wäßriger Phase und organischen Solventien	27
3.4.1. Literaturübersicht	27
3.4.2. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von der Wasserstoffionenkonzentration	29
3.4.3. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Gallium(III)-sulfat - Lithiumchlorid - Schwe- felsäure - Wasser/Tributylphosphat	31
3.4.3.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n	31
3.4.3.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r	34
3.4.4. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Gallium(III)-sulfat - Lithiumchlorid - Schwe- felsäure - Wasser/Cyclohexanon oder Isobutyl- methylketon	36

3.4.4.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n	36
3.4.4.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r	37
3.4.5. Untersuchungen zur Bestimmung der Thiocyanat- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Gallium(III)-sulfat - Ammoniumthiocyanat - Wasser/Tributylphosphat	38
3.4.5.1. Die Bestimmung der Thiocyanatligandenzahl n	38
3.4.5.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r	39
3.4.6. Berechnung der heterogenen Bildungskonstanten K_D und Zusammenstellung der Komplexdaten extrahierter Gallium(III)-verbindungen	40
3.5. Das Extraktionsverhalten von Indium(III) bei der Verteilung zwischen wäßriger Phase und organischen Solventien	43
3.5.1. Literaturübersicht	43
3.5.2. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von der Wasserstoffionenkonzentration	46
3.5.3. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von der Indiumkonzentration	48
3.5.4. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Indium(III)-sulfat - Lithiumchlorid - Schwefelsäure - Wasser/Tributylphosphat	49
3.5.4.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n	49
3.5.4.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r	51
3.5.5. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Indium(III)-sulfat - Lithiumbromid - Schwefelsäure - Wasser/Tributylphosphat (Cyclohexanon, Isobutylmethylketon)	52
3.5.5.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n	52
3.5.5.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r	54
3.5.6. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Indium(III)-sulfat - Lithiumjodid - Schwefelsäure - Wasser/Tributylphosphat (Cyclohexanon, Isobutylmethylketon)	55
3.5.6.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n	55
3.5.6.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r	62
3.5.7. Untersuchungen zur Bestimmung der Thiocyanat- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Indium(III)-sulfat - Ammoniumthiocyanat - Wasser/Tributylphosphat	66
3.5.7.1. Die Bestimmung der Thiocyanatligandenzahl n	66
3.5.7.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r	72

3.5.8. Zusammenstellung der Komplexdaten extrahierter Indium(III)-verbindungen	74
3.6. Das Extraktionsverhalten von Thallium(III) bei der Verteilung zwischen wäßriger Phase und organischen Solventien	75
3.6.1. Literaturübersicht	75
3.6.2. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von der Chlorid- und Bromidkonzentration	77
3.6.3. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Thallium(III)-sulfat - Lithiumchlorid - Wasser/Tributylphosphat (Cyclohexanon, Isobutylmethylketon)	79
3.6.3.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n	79
3.6.3.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r	87
3.6.4. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Thallium(III)-sulfat - Lithiumbromid - Wasser/Tributylphosphat (Cyclohexanon, Isobutylmethylketon)	90
3.6.4.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n	90
3.6.4.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r	95
3.6.5. Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Thallium(III) bei der Verteilung zwischen wäßriger jodidhaltiger Phase und organischen Solventien	99
3.6.5.1. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von der Jodidkonzentration der wäßrigen Phase und der Extraktionszeit	99
3.6.5.2. Die Bestimmung der Jodidligandenzahl n nach der Methode der kontinuierlichen Variation und durch konduktometrische Verteilungstitration	103
3.6.5.3. Vergleich der Absorptionsspektren	109
3.6.6. Zusammenstellung der Komplexdaten extrahierter Thallium(III)-verbindungen	111
3.7. Das Extraktionsverhalten von Aluminium(III) bei der Verteilung zwischen wäßriger Phase und organischen Solventien	112
4. Diskussion	114
5. Zusammenfassung	124
6. Literaturverzeichnis	127

1. Einleitung

1.1. Die Extraktion als Trennverfahren

Schon seit langem ist in der analytischen und präparativen Chemie die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen von Bedeutung. Abgesehen von vereinzelt früheren Arbeiten [95, 104, 132], die bereits im vorigen Jahrhundert publiziert wurden, erfolgten die ersten systematischen Arbeiten auf diesem Gebiet durch W.FISCHER [27-29]. Durch grundlegende Untersuchungen über das Verteilungsverhalten zahlreicher Metallionen gelang ihm die Trennung der Seltenen Erden und einiger anderer mit klassischen Methoden (fraktionierte Fällung und Kristallisation) nur schwer zerlegbarer Substanzpaare, wie z.B. die Zirkon-Hafnium [34] oder Arsen-Antimon Trennung [32]. Selbst wenn die Trennwirkung einer einzelnen Verteilung nur gering ist, kann doch durch Wiederholung und Aneinanderreihung der Verteilungsschritte schließlich die gewünschte Stofftrennung erreicht werden. Mit solchen "multiplikativen Verteilungsverfahren" gelang dann auch die Trennung der Actiniden [14,16,105,111] und die Aufarbeitung von Reaktorbrennelementen [71].

Daneben ermöglicht die Lösungsmittelextraktion die Reinstdarstellung vieler Metalle wie Thorium [9], Uran [99], Germanium [31] und Gallium [30].

Ein zweites großes Anwendungsgebiet der Verteilungsverfahren bietet sich bei der Spurenbestimmung in der modernen analytischen Chemie. Oft betragen die Mengen eines nachzuweisenden Spurenelementes - etwa bei Transistormaterialien, Katalysatoren oder Reaktorwerkstoffen - nur Mikrogramme oder Nanogramme. Für die Bestimmung solcher kleinsten Mengen können die bekannten physikalischen Methoden (Polarographie, Photometrie oder Spektrochemie) nicht direkt verwendet werden, vielmehr muß in der Regel eine vorhergehende Abtrennung der Hauptbestandteile und Anreicherung der Spurenelemente erfolgen. Dadurch verschiebt man einerseits die Nachweisgrenze nach kleineren Konzentrationen und erhöht andererseits die Konzentration des zu analysierenden Spurenelementes. Für den Analysengang erhebt sich damit die Frage, entweder die Spuren oder die Hauptbestandteile selektiv abzutrennen. Dabei hat sich gezeigt, daß zur Extraktion von Spurenelementen

organische Chelatbildner wie das 8-Oxychinolin oder die verschiedensten Dithiocarbamidate herangezogen werden können, während zur extraktiven Abtrennung der Hauptbestandteile, bei denen große Mengen entfernt werden müssen, im allgemeinen rein anorganische Verbindungen wie Nitrate, Halogenide oder Halogenmetallate benutzt werden können.

So lassen sich z.B. einige Elemente, vor allem dreiwertiges Eisen [104], Gold [90], Gallium [127] und Thallium [95] durch Ausäthern aus 6 M salzsaurer Lösung von vielen anderen Elementen abtrennen. Weitere und zum Teil bessere Trenneffekte werden bei Ersatz des Äthers durch Alkohole, Ketone, Phosphorsäureester oder langkettige Amine erreicht.

Dabei kann man wohl in fast allen Metallextraktionssystemen die Entfernung von koordinativ gebundenen Wassermolekeln als den einleitenden Schritt zur Bildung einer extrahierbaren Spezies annehmen. Für den weiteren Verlauf der Reaktion, der zur Bildung der ungeladenen Molekel in der wäßrigen Phase führt und für den sich daran anschließenden Übergang in die organische Phase kann man auf Grund der bisher gemachten Ergebnisse eine Einteilung der Extraktionssysteme nach physikalisch chemischen Gesichtspunkten vornehmen:

- a. Im einfachsten System liegen sowohl in der wäßrigen als auch in der organischen Phase undissoziierte Molekeln vor. Es handelt sich hierbei stets um kovalente Verbindungen wie Jod, Arsenrichlorid oder Germaniumtetrachlorid, die ohne jeden chemischen Eingriff von dem Lösungsmittel extrahiert werden.
- b. Ein ähnlicher Extraktionsmechanismus liegt den Systemen zugrunde, in denen Chelatbildner, wie z.B. 8-Oxychinolin, Dithiocarbamidat oder Thenoyltrifluoraceton, die selbst einfach negativ geladen sind, das positiv geladene Metallion neutralisieren, die koordinierte Hydrathülle verdrängen und somit neutrale Chelatkomplexe schaffen, die dann wie im ersten Fall von inerten Lösungsmitteln (z.B. Chloroform) extrahiert werden können.

- c. Durch Assoziation großer hydrophober Kationen mit großen Anionen, die in wäßriger Lösung nicht solvatisiert sind, können sich ebenfalls neutrale Molekeln bilden, die von inerten Lösungsmitteln extrahiert werden. Beispiele für solche Kationen sind das Tetraäthylammoniumion oder das Tetraphenylphosphoniumion, die mit $[\text{ReO}_4]^-$ oder $[\text{ClO}_4]^-$ assoziieren und in Tetrachlorkohlenstoff löslich sind.
- d. Als letzte Gruppe der Extraktionssysteme seien die Komplexe genannt, die durch den aktiven Eingriff des organischen Lösungsmittels zustande kommen, so daß sich zwischen Metallkation und organischem Solvens eine chemische Bindung ausbildet. Dabei stellt das Solvens eine Lewis-Base und das Metallion eine Lewis-Säure dar, wodurch die Möglichkeit zur Donator-Acceptorbindung gegeben ist. Somit fallen alle organischen Solventien mit einsamem Elektronenpaar, wie Äther, Ketone, Ester und Pyridinabkömmlinge in diese letzte Gruppe der Extraktionssysteme. Das eingangs erwähnte Ausäthern von dreiwertigem Eisen, Gold, Gallium und Thallium aus salzsaurer Lösung kann dadurch in sinnvoller Weise erklärt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Solventien der vierten Gruppe als Extraktionsmittel benutzt.

1.2. Problemstellung

Zur Entwicklung wirksamer extraktiver Trennverfahren sind die Kenntnisse über den Reaktionsverlauf, der sich während der Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes abspielt, von entscheidender Bedeutung. Die vorliegende Arbeit dient der Klärung solcher Verteilungsgleichgewichte, die sich zwischen Metallsalzlösungen der Elemente Gallium(III), Indium(III) und Thallium(III) in halogenid- und thiocyanathaltiger wäßriger Lösung mit koordinationsfähigen organischen Lösungsmitteln einstellen. Denn während zu Anfang die Extraktionsuntersuchungen unmittelbar auf die Lösung spezieller Einzelprobleme gerichtet waren und sich mit der Kenntnis der Verteilungskoeffizienten oder Trennfaktoren der betrachteten Elemente begnügten, ist die Entwicklung in den letzten Jahren dahin gegangen, systematische Kenntnisse von den Extraktionsmechanismen zu erhalten. Nur dann kann man erwarten, daß

bei Betrachtung eines analytischen Extraktionsproblems empirische Vorversuche vermeidbar werden und daß durch die Kenntnisse summarischer Extraktionsmechanismen die Lösung des gewünschten Einzelproblems möglich sein wird.

Von mehreren Arbeitsgruppen [1,10,33,75,82,103], darunter SPECKER und Mitarbeiter [112-125], wird daher das Ziel verfolgt, die Extraktionsreaktion chemisch und thermodynamisch näher zu charakterisieren. Somit soll mit dieser Arbeit ebenfalls ein Beitrag zu diesen Untersuchungen geleistet werden.

Erfahrungsgemäß eignen sich für die Extraktion anorganischer Verbindungen aus mineralisauren Lösungen besonders gut organische Lösungsmittel, die ein Sauerstoffatom als Elektronendonator besitzen, wie Äther, Ketone und Ester. Ihr Extraktionsvermögen hängt, wie die IR-Spektren extrahierter Verbindungen zeigen, unmittelbar mit den Donatoreigenschaften des Sauerstoffs zusammen, wodurch in Wechselwirkung mit dem Metallkation die Möglichkeit zur Donator-Acceptorbindung gegeben ist [118]. Da in der vorliegenden Arbeit nur solche Extraktionssysteme untersucht werden sollen, die von analytischem Interesse sind, sollen als organische Solventien Tributylphosphat (TBP), Cyclohexanon und Isobutylmethylketon (IBMK) verwendet werden.

Von diesen drei Solventien besitzt das Tributylphosphat auf Grund der drei in der Molekel befindlichen induktiven Gruppen die höchste Donatorstärke und damit auch eine höhere Extraktionskraft als die beiden anderen Solventien, so daß es eigentlich bevorzugte Verwendung finden müßte. Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß mit steigender Extraktionskraft fast stets fallende Selektivität verbunden ist, so daß von diesem Gesichtspunkt aus die Einbeziehung der beiden anderen Solventien in die Untersuchungen gerechtfertigt ist. Hinzu kommt noch eine leichtere Handhabung von Cyclohexanon und Isobutylmethylketon bei gewissen analytischen Arbeitsschritten (z.B. Wasserdampflichkeit).

Unter kritischer Zugrundelegung der in der Literatur bereits bekannten Untersuchungen dieser Extraktionssysteme sollen daher in gegenseitiger Ergänzung der einschlägigen Methoden sowohl die anorganischen wie organischen Ligandenzahlen der unter den verschiedensten Versuchsbedingungen gebildeten Komplexe identifiziert werden.

2. Theoretischer Teil

2.1. Definitionen

Bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei miteinander nicht mischbaren flüssigen Phasen gilt unter idealen Bedingungen der NERNSTsche Verteilungssatz [94]

$$\frac{a_o}{a_w} = \frac{c_o \cdot f_o}{c_w \cdot f_w} = K_v (T, p, \text{System}) \quad (1)$$

a_o und a_w sind die Aktivitäten der Substanz in der Ober- und Unterphase, f_o und f_w die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten. In den Konzentrationsbereichen, in denen die Aktivitäten mit genügender Näherung durch die Konzentrationen dargestellt werden können, müßte demnach der oben definierte Verteilungskoeffizient K_v konstant bleiben. Der NERNSTsche Verteilungssatz ist aber in dieser einfachen Form nur dann auf Extraktionsgleichgewichte anzuwenden, wenn die Substanz auf die beiden Lösungsmittel unter Beibehaltung ihrer Molekülgröße verteilt wird. Bei der Extraktion aus halogenidhaltigen sauren Ausgangslösungen mit koordinationsfähigen organischen Solventien ist diese Forderung sicher nicht erfüllt. Infolge von Dissoziation und Assoziation, durch Bildung von Acidokomplexen und durch Reaktion mit den organischen Solventien werden in der wäßrigen und zum Teil auch in der organischen Phase mehrere Teilchenarten zugleich vorhanden sein, die alle mit unterschiedlicher Größe verteilt werden. Mag auch für jede dieser Formen der NERNSTsche Verteilungssatz erfüllt sein, so kommt aber durch Überlagerung eine Abweichung vom NERNSTschen Verteilungssatz zustande, wenn man für die Betrachtung der Verteilung nur eine einzige Form zugrunde legt. Durch das komplexe Verhalten der einzelnen Parameter, welche auf die Extraktion von Einfluß sein können, sind die einzelnen Verteilungskoeffizienten K_v aber nur selten zu bestimmen.

Leicht zugänglich ist dagegen der "praktische Verteilungskoeffizient" D . Darunter versteht man den Quotienten aus den Gesamtkonzentrationen aller Spezies eines Elementes oder eines Stoffes in den beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen

$$\frac{\sum c_o}{\sum c_w} = D \quad (2)$$

Außer durch den praktischen Verteilungskoeffizienten D kann wegen der größeren analytischen Anschaulichkeit die Extrahierbarkeit der untersuchten Stoffe auch noch durch den Extraktionsgrad E angegeben werden. Darunter versteht man die prozentuale Verteilung einer Substanz, d.h. das Verhältnis der extrahierten (m_o) zur insgesamt vorgelegten ($m_o + m_w$) Stoffmenge

$$\frac{m_o}{m_o + m_w} \cdot 100 = E (\%) \quad (3)$$

Verteilungskoeffizient D und Extraktionsgrad E sind verknüpft durch die Beziehung

$$\frac{D \cdot v_o}{Dv_o + v_w} \cdot 100 = E (\%) \quad (4)$$

Bei Volumengleichheit der Phasen vereinfacht sich Gl.4 zu

$$\frac{D}{D + 1} \cdot 100 = E (\%) \quad (5)$$

Als numerischer Ausdruck für die Größe der Trennbarkeit zweier Substanzen durch Extraktion wird der Trennfaktor E angegeben. Unter dem Trennfaktor E versteht man den Quotienten aus den Verteilungskoeffizienten zweier extrahierter Substanzen A und B

$$\frac{D_A}{D_B} = E \quad (6)$$

Schließlich sei auch auf den "Anreicherungsfaktor" α hingewiesen, unter dem man den Quotienten der Extraktionsgrade zweier Stoffe versteht

$$\frac{E_A}{E_B} = \alpha \quad (7)$$

2.2. Allgemeine Charakterisierung des Extraktionsvorganges

Eine einfache Beschreibung des Verteilungsvorganges bei der Extraktion von Metallhalogeniden oder Halogenometallaten mit aktiven organischen Solventien kann nicht in so einfacher Form geschehen, wie es etwa bei der Betrachtung der Metallchelatextraktionssysteme möglich ist, da die Verteilungsreaktion durch

folgende drei Schwierigkeiten stark beeinträchtigt wird:

- a. Da die Extraktionen im Normalfall aus stärker konzentrierten Elektrolytlösungen erfolgen, kann der Einfluß der Aktivitäten bzw. Aktivitätskoeffizienten nicht unberücksichtigt bleiben, so daß das Massenwirkungsgesetz nur in beschränktem Umfang angewendet werden kann.
- b. Wie bereits im ersten Abschnitt erwähnt wurde, ist die Konstanz des Verteilungskoeffizienten K_v nach NERNST unter anderem deshalb nicht erfüllt, weil es sich bei der Verteilung aus halogenidhaltiger wäßriger Lösung nicht nur um einen einzigen Verteilungsvorgang handelt, sondern mit verschiedenen Einzelgleichgewichten bei der Extraktion gerechnet werden muß; denn auch das koordinationsfähige organische Solvens tritt als Reaktionspartner in Erscheinung.
- c. Da die Verteilungsreaktionen in der Hauptsache als Ionenreaktionen angesehen werden können, erfolgt die Gleichgewichtseinstellung fast immer unmeßbar schnell, so daß keine kinetischen Messungen durchgeführt werden können, die zur Klärung des tatsächlichen Reaktionsmechanismus führen könnten. Es läßt sich praktisch nur das stationäre Gesamtreaktionsgleichgewicht beobachten, das unter den jeweils gewählten Versuchsbedingungen hauptsächlich eingestellt wird.

Berücksichtigt man jedoch die Einzelreaktionen, die sich in der wäßrigen Phase in Verbindung mit dem Phasendurchtritt und in der organischen Phase abspielen, so kann man folgendes Reaktionsschema formulieren:

Die wäßrige Phase besteht normalerweise aus dem Metallsalz MB_n und dem Alkalihalogenid AL , die vollständig dissoziiert sind. Das koordinationsfähige organische Solvens, das sowohl in reiner als auch in verdünnter Form verwendet werden kann, sei mit S bezeichnet. Mit unterschiedlicher Halogenidkonzentration werden sich in der wäßrigen Phase kationische, neutrale oder anionische Komplexe bilden. Ihre Gleichgewichtskonzentrationen sind allein durch die jeweilige Bildungskonstante und der vorgegebenen Ausgangskonzentrationen der Reaktionspartner bestimmt



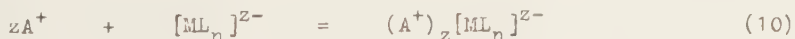


Für die Gesamtgleichung lautet die Bruttobildungskonstante K_c

$$\frac{[\text{ML}_n]^{(m-n)+}}{[\text{M}^{m+}][\text{L}^-]^n} = K_c \quad (9)$$

Dieses Reaktionsschema berücksichtigt nicht die Hydratation des Metallions, des Halogenidions und des Komplexes.

Im allgemeinen wird als wahrscheinliche Voraussetzung für die Extrahierbarkeit einer Verbindung deren Elektroneutralität angesehen. Diese Bedingung wird aber nur von den neutralen Halogenidverbindungen ML_n erfüllt, während auch bei einbasischen Komplexen wie z.B. beim $[\text{TlCl}_4]^-$ eine ausgeprägte Extrahierbarkeit beobachtet wird. Nach dem BJERRUM-FUOSSschen Ionenpaarkonzept [8,35,55,79] kann in starken Elektrolytlösungen, die durch Abnahme der Dielektrizitätskonstanten ausgezeichnet sind, in einem gewissen Umfang Ionenassoziation angenommen werden, so daß ein nach außen hin neutraler Komplex in die organische Phase gelangt



Für jeden in der wäßrigen Phase gebildeten Komplex muß, wie es in Gl.8 schematisch angedeutet ist, eine gesonderte Verteilungsreaktion formuliert werden, wenn er mit dem organischen Lösungsmittel unter Bildung definierter Metallorganokomplexe reagiert.

Um die Gesamtreaktionsgleichung mit der dazu gehörenden heterogenen Bruttobildungskonstanten K_D zu erhalten, sei von folgenden Annahmen ausgegangen, wobei gleiche Phasenvolumina vorausgesetzt seien:

Bezeichnet man mit M, L und S die Ausgangskonzentrationen der Reaktionspartner und mit $[\text{ML}_n\text{S}_r]_o$ die Gleichgewichtskonzentration des gebildeten Komplexes in der organischen Phase, dann kann für die Gesamtgleichung wieder das Massenwirkungsgesetz angewendet werden

$$\frac{[\text{ML}_n\text{S}_r]_o}{[\text{M}-[\text{ML}_n\text{S}_r]_o] [\text{L}-n[\text{ML}_n\text{S}_r]_o]^n [\text{S}-r[\text{ML}_n\text{S}_r]_o]^r} = K_D \quad (11)$$

Gl.11 läßt sich nach M und L auflösen

$$[\text{ML}_n\text{S}_r]_o + \frac{[\text{ML}_n\text{S}_r]_o}{K_D \{L - n[\text{ML}_n\text{S}_r]_o\}^n \{S - r[\text{ML}_n\text{S}_r]_o\}^r} = M \quad (12)$$

$$n \sqrt{\frac{[\text{ML}_n\text{S}_r]_o}{K_D \{M - [\text{ML}_n\text{S}_r]_o\} \{S - r[\text{ML}_n\text{S}_r]_o\}^r}} + n[\text{ML}_n\text{S}_r]_o = L \quad (13)$$

In Gl.13 bedeuten $[\text{ML}_n\text{S}_r]_o / \{M - [\text{ML}_n\text{S}_r]_o\} = D$ den praktischen Verteilungskoeffizienten und $\{S - r[\text{ML}_n\text{S}_r]_o\}$ die Gleichgewichtskonzentration $[S]_o$ des an der Reaktion beteiligten organischen Lösungsmittels. Führt man diese vereinfachten Symbole in Gl.13 ein, so kann man schreiben

$$n \sqrt{\frac{D}{K_D [S]_o^r}} + n[\text{ML}_n\text{S}_r]_o = L \quad (14)$$

Gl.14 ist in dieser Form bei Kenntnis des K_D -Wertes zur Berechnung der benötigten Ligandenkonzentration in der wäßrigen oder organischen Phase von SPECKER et al. [110,121,123] herangezogen worden, um einen bestimmten Extraktionsgrad des Elementes zu erreichen. In diesem Fall fügt man in Gl.14 den geforderten Extraktionsgrad E und die zu extrahierende Metallkonzentration M_{ges} ein und erhält

$$n \sqrt{\frac{D}{K_D [S]_o^r}} + n \cdot M_{\text{ges}} \cdot E = L \quad (15)$$

Gl.15 wurde mit Erfolg auf die Extraktion von Spurenelementen neben großen Eisengehalten angewandt [110,123].

2.3. Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung extrahierter Verbindungen

Im folgenden sollen die Methoden kurz beschrieben werden, die zur Ermittlung der Komplexzusammensetzung herangezogen wurden.

Mehrere dieser Verfahren wurden zunächst nur in einphasigen Systemen entwickelt, konnten aber später unter Berücksichtigung der zusätzlichen Variablen auch auf Zweiphasensysteme übertragen werden.

2.3.1. Die Methode der kontinuierlichen Variation

Das am meisten angewandte und schon als klassisch zu bezeichnende Verfahren zur Ermittlung der Zusammensetzung eines Komplexes ML_n in Lösung ist die auf dem Prinzip der "kontinuierlichen Variation" beruhende Methode von JOB [62,63] und OSTROMISSELSKY [96]. In einer Versuchsreihe werden die Ausgangskonzentrationen der komplexbildenden Komponenten so variiert, daß unabhängig vom Mischungsverhältnis die Summe der Ausgangskonzentrationen und damit auch die Gesamtkonzentration C , konstant bleiben

$$c_M + c_L = C = \text{konstant} \quad (16)$$

$$c_M = C(1-x) \quad \text{und} \quad c_L = x \cdot C$$

wobei unter $0 \leq x \leq 1$ der Molenbruch für die Komponenten M und L zu verstehen ist.

Im Diagramm, in dem man z.B. die gemessenen Extinktionen als Funktion des Molenbruches aufträgt, erhält man eine dreiecksförmige Kurve mit einem Maximum bei dem der Gleichung

$$\frac{c_L}{c_M} = \frac{x}{1-x} = n \quad (17)$$

genügenden Abszissenwert x .

Der Gültigkeitsbereich der Methode und ihre Anwendbarkeit wurden von verschiedenen Autoren [3,4,64,65,126,138] in eingehenden kritischen Arbeiten untersucht.

Von PILIPENKO [100] und UMLAND [130] wurde das Verfahren auf Zweiphasensysteme übertragen. Sie bestimmten die Zusammensetzung extrahierter Metallchelate. Durch WERRMANN [136] und IRVING [54] erfolgte dann die theoretische Ableitung. SPECKER et al. [60,119,121] übertrugen die Methode auf die Untersuchung solvatisierter Metallhalogenide und Halogenometallate. Sie konnten zeigen, daß durch gegenläufige Variation der Metall- oder Halogenidkonzentration gegen die Solvenskonzentration die Sol-

vensligandenzahl r durch dasjenige Verhältnis der Ausgangskonzentrationen bestimmt wird, bei dem die analytisch maximale Metallkonzentration im Extrakt vorliegt.

Zur Bestimmung der Beständigkeitskonstanten K_D ist die Methode entgegen der herkömmlichen Meinung nicht geeignet [3], da die JOB-Kurve im linken Endpunkt um so steiler verläuft, je größer n ist. Dadurch wird der Anstieg der Kurve in unmittelbarer Nachbarschaft des rechten Endpunktes der Kurve rein parabolisch. Dieses Gebiet wird natürlich bei gleichem n um so kleiner, je größer die Konzentration der Ausgangslösungen und je fester der Komplex ist. Bei festeren Komplexen und höherer Konzentration kann das parabolische Kurvenstück auf einen so engen Bereich beschränkt bleiben, daß es beim Experiment in der Meßfehlerbreite untergeht. Grundsätzlich ist es aber stets vorhanden und kann durch passende Wahl der Konzentration sichtbar gemacht werden. Das von HAGENMULLER [38] und von SCHAEPI und TREADWELL [107] angegebene graphische Verfahren, indem durch Anlegen der Tangenten an die JOB-Kurve die Beständigkeitskonstante K_C ermittelt wird, kann mathematisch nicht begründet werden, so daß auf diesem Wege Werte für K_C höchstens abgeschätzt werden können. Für den Fall des 1:1-Komplexes hat SCHWARZENBACH [109] bereits darauf hingewiesen.

2.3.2. Die konduktometrische Verteilungstitration [60]

Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen ist es möglich, die Bildung anorganischer Komplexverbindungen in organischen Solventien zu verfolgen. Da aber die Leitfähigkeit der meisten Salze in organischen Extraktionsmitteln sehr gering ist, muß jeweils mit reinen unverdünnten Solventien gearbeitet werden, so daß sich diese Methode in den meisten Fällen nur zur Bestimmung der anorganischen Ligandenzahl n eignet.

Zur Versuchsausführung wird in der wäßrigen Phase bei konstanter Metallionenkonzentration die Halogenidionenkonzentration kontinuierlich gesteigert, durch Rühren jeweils das Verteilungsgleichgewicht eingestellt und nach Phasentrennung die Leitfähigkeitsänderung in der organischen Phase gemessen. Aus dem Gang der Meßwerte mit steigendem Halogenidzusatz läßt sich der

Äquivalenzpunkt sowohl bei der Extraktion neutraler wie auch geladener Komplexe erkennen, denn während im ersten Fall nach anfänglicher Leitfähigkeitsabnahme nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes eine Leitfähigkeitszunahme (Blindextraktion durch Halogenidionen) beobachtet wird, bleibt im zweiten Fall die Leitfähigkeit nach zuerst stetiger Zunahme nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes praktisch konstant.

2.3.3. Analyse der organischen Phase

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten Verbindung schüttelt man das betreffende Element bei verschiedenen Halogenidkonzentrationen der wäßrigen Phase mit den einzelnen organischen Solventien aus und bestimmt das Verhältnis Metall : Halogenid in der organischen Phase. Dieses Verhältnis ist gleich der gesuchten Ligandenanzahl n , wenn L und M nicht merklich blind extrahiert werden. Häufig ist die Blindextraktion des Liganden nicht gänzlich zu vermeiden, insbesondere bei der Extraktion aus sauren Lösungen. Sie muß dann durch eine entsprechende Korrekturrechnung berücksichtigt werden, die sich bei hohem Überschuß der Komponente L einfach gestaltet [60].

2.3.4. Die Geradenmethode zur Bestimmung der Ligandenanzahlen n und r

Zur Bestimmung der Zusammensetzung stärker dissoziierter Komplexe in wäßriger Lösung wurde von ASMUS [2] die sogenannte Geradenmethode angegeben. Sofern innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches nur ein einziger Komplex in die organische Phase gelangt und dieser nur in geringem Umfang dissoziiert ist, kann die Geradenmethode auch auf Zweiphasensysteme übertragen werden, wie dies von SPECKER [122] und WERDING [135] in eingehenden Untersuchungen gezeigt werden konnte.

Dem Prinzip der Methode zufolge wird z.B. zur Bestimmung der Halogenidligandenanzahl n die Konzentration des Halogenids variiert, während die Konzentrationen aller anderen Komponenten konstant gehalten werden. Entsprechend wird zur Ermittlung der Solvensligandenanzahl r nur die Solvenskonzentration variiert. Die Gleichgewichtskonzentration des gebildeten Komplexes ermittelt man bei gefärbten Komplexen am einfachsten durch Messung der Extinktion als Proportionalgröße bei einer charakte-

ristischen Wellenlänge. Da von den untersuchten Elementen Gallium, Indium und Thallium bei der Extraktion mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon ausschließlich ungefärbte Komplexe vorliegen, wurde nach Reextraktion des betreffenden Elementes aus der organischen Phase die Metallkonzentration in wäßriger Lösung unter Verwendung von 4-(2-Pyridylazo)-resorcin photometrisch bestimmt. Somit kann auch in diesen Fällen als Proportionalgröße der Extinktionsmodul $m = E/d$ für die Gleichgewichtskonzentration direkt in die mathematische Ableitung nach ASMUS [2] eingesetzt werden, wodurch man folgende Endgleichungen erhält [122,135]

$$\frac{1}{V_1^n} = \underbrace{\frac{a^z b s^r K_D l_o^n}{V_w^n}}_{m'} \frac{\epsilon}{m} - \underbrace{\frac{a^z l_o^n s^r K_D V_o}{V_w^{n+1}}}_{k'} \quad (18)$$

$$\frac{1}{V_s^r} = \underbrace{\frac{a^z b l^n K_D s_o^r}{V_o^r}}_{m''} \frac{\epsilon}{m} - \underbrace{\frac{a^z l^n s_o^r K_D}{V_w V_o^{r-1}}}_{k''} \quad (19)$$

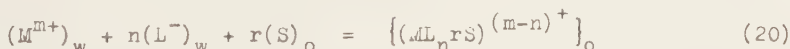
In diesen Gleichungen bedeuten a , b , l und s die vorgegebenen Alkali-, Metall-, Halogenid- und Solvenskonzentrationen, während unter V_1 und V_s die innerhalb der Meßreihe variierten Volumina der Stammlösungen (l_o und s_o) und unter V_w und V_o die Gesamtvolumina der wäßrigen und organischen Phasen zu verstehen sind. Den obigen Gleichungen zufolge resultiert nur dann eine Gerade, wenn man im Koordinatensystem auf der Abszisse die reziproken Werte der Komplexkonzentration in der organischen Phase und auf der Ordinate reziproke Potenzen der variierten Konzentration l bzw. s aufträgt unter Verwendung des identischen Koeffizienten n bzw. r .

Gl. 18 und 19 liegt die Gleichung einer Geraden in der allgemeinen Form $y = mx + k$ zugrunde. Da in den Konstanten m und k der K_D -Wert enthalten ist, kann man, da alle anderen Parameter bekannt sind, aus dem Anstieg der Geraden und aus dem Ordinatenabschnitt den K_D -Wert der Verteilungsreaktion berechnen.

2.3.5. Die logarithmische Methode nach McKAY

Dieses nach McKAY benannte Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung einer extrahierten Verbindung wurde zuerst von BENT und FRENCH [6] auf die Untersuchung von Eisen(III)-thiocyanat in wärriger Lösung angewandt und im gleichen Jahr auch von EDMONDS und BIRNBAUM [26] publiziert. Die Übertragung dieses Untersuchungsverfahrens auf Zweiphasensysteme erfolgte von HUFFMANN und BEAUFIT [49]. ULLAND [130] benutzte die logarithmische Methode zur Bestimmung von r bei Metalloxinaten in Zweiphasensystemen. McKAY [44,81] benutzte als erster die logarithmische Methode auch zur Bestimmung von Solvensligandenzahlen. Er extrahierte mit Tributylphosphat wärrige Actiniden- und Lanthanidennitratlösungen. In weiteren Untersuchungen legte er auch die Konzentrationsgrenzen fest, in denen die verdünnte organische Phase noch als ideal zu betrachten ist und ermittelte als maximale Grenzkonzentration eine 5%ige Tributylphosphatlösung in inerten Lösungsmitteln.

Die Methode sei nun im Prinzip kurz erläutert: Die Reaktion der Spezies ML_n der wärrigen Phase mit dem Extraktionsmittel S der organischen Phase führe zur Bildung der Verbindung $ML_n rS$



Unter Verwendung des Massenwirkungsgesetzes und des praktischen Verteilungskoeffizienten gilt für diese Reaktion

$$\frac{[(ML_n rS)^{(m-n)+}]_o}{[M^{m+}]_w [L^-]_w^n [S]_o^r} = \frac{D}{[L^-]_w^n [S]_o^r} = K_D \quad (21)$$

Logarithmieren und Umformen der Gl.21 ergibt

$$\lg D = \lg K_D + n \lg [L^-]_w + r \lg [S]_o \quad (22)$$

Führt man die Verteilungsversuche bei sehr kleinen Verteilungskoeffizienten ($D \leq 10^{-2}$) aus, so kann man die Gleichgewichtskonzentrationen $[L^-]_w$ und $[S]_o$ mit guter Näherung durch die Gesamtkonzentrationen ersetzen und erhält somit

$$\lg D = \lg K_D + n \lg (c_L)_w + r \lg (c_S)_o \quad (23)$$

Je nach dem, ob in einer Versuchsreihe die Aktivität der Spezies L konstant gehalten wird und die Aktivität des Extraktionsmittels S variiert wird oder umgekehrt, geht Gl.23 über in

$$\lg D = \text{nlg } c_L + C_1 \quad (24)$$

oder

$$\lg D = \text{rlg } c_S + C_2 \quad (25)$$

Diese beiden Funktionen lassen sich dazu benutzen, die Anzahl n der Halogenidionen und die Anzahl r der Extraktionsmolekeln in der extrahierten Verbindung zu bestimmen. Unter Zuhilfenahme der Ordinatenabschnitte aus der graphischen Auftragung erhält man Werte für die Gleichgewichtskonstante K_D . Da diese Ableitungen mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes gewonnen wurden, beschränkt sich ihre Gültigkeit auf den Fall der idealen Lösung. Um auch bei höheren Konzentrationen entsprechende Versuche ausführen zu können, müssen deshalb während einer Meßreihe die Aktivitäten konstant gehalten werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Lösungsmittel und Reagentien

Da die verwendeten Solventien nur als reine bzw. technische Produkte zur Verfügung standen, wurden sie durch fraktionierte Destillation gereinigt. Das Tributylphosphat, welches mit sauren Mono- und Diphosphorsäureestern verunreinigt ist, wurde in Anlehnung an die von PEPARD [98] vorgeschlagene Arbeitsweise wie folgt behandelt:

Nach mehrfachem Schütteln mit 2 M Natriumcarbonatlösung wurde anschließend solange mit Wasser gewaschen, bis Universalindikatorpapier neutral reagierte. Danach erfolgte Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Als Metallsalzstammlösungen wurden Sulfatlösungen gewählt, weil aus sulfathaltiger wäßriger Lösung keine nennenswerte Blindextraktion der Elemente Gallium, Indium und Thallium unter den entsprechenden Versuchsbedingungen beobachtet werden konnte.

Zur Bereitung der Gallium(III)- und der Indium(III)-sulfatlösungen wurden metallisches Gallium und Indium mit einer Reinheit von 99,99% in halbkonzentrierter Schwefelsäure gelöst, die überschüssige Säure abgeraucht und das Metall(III)-sulfat mit heißem Wasser und wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure - zur Vermeidung der Hydrolyse - in Lösung gebracht. Der Metallgehalt der Lösungen wurde durch komplexometrische Titration bestimmt.

Analog wurde beim Thallium verfahren. Allerdings wurde hierbei Thallium(III)-oxid in halbkonzentrierter Schwefelsäure aufgelöst, abgeraucht und mit soviel Schwefelsäure aufgenommen, daß eine 0,5 M schwefelsaure Thallium(III)-sulfatlösung erhalten wurde. Die Schwefelsäurekonzentration wurde in dieser Stammlösung deshalb so hoch gewählt, da das Thallium(III) bereits bei pH 2 vollständig hydrolysiert wird, so daß diese stärker schwefelsaure Lösung bedenkenlos auf das zehnfache verdünnt werden konnte. Der Thalliumgehalt wurde ebenfalls durch komplexometrische Titration bestimmt. Die Aluminium(III)-sulfatlösung wurde durch Auflösen von Aluminium(III)-sulfat in Wasser hergestellt und zur Vermeidung der Hydrolyse mit Schwefelsäure schwach angesäuert.

3.2. Analytische Verfahren

Bei der Auswahl analytischer Bestimmungsverfahren für die jeweiligen Elemente ist im wesentlichen die Aufgabenstellung maßgebend, denn zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten ist es unbedingt erforderlich, Lösungen bis zu einer Konzentration von 10^{-6} M nachweisen zu können. Infolgedessen wurden hinreichend empfindliche photometrische Analysenverfahren herangezogen.

3.2.1. Die photometrische Bestimmung von Gallium(III), Indium(III) und Thallium(III)

Die photometrische Bestimmung der Elemente Gallium(III), Indium(III) und Thallium(III) wurde in wäßriger Lösung mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin (PAR) durchgeführt [25,39,40,45,46, 59,69,129]. Dazu wurde die 0,3-20 µg Gallium(III) bzw. 2-100 µg Indium(III) oder Thallium(III) enthaltende Lösung mit 15 ml Acetat-Ammoniakpuffer pH 6,5 versetzt (je 5 Mol Natrium- und Ammoniumacetat werden in Wasser gelöst, auf 5 l verdünnt und 85 ml 2 M Essigsäure hinzugegeben), 1 ml der wäßrigen Reagenslösung (4×10^{-3} M) hinzugefügt und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Das Absorptionsmaximum liegt bei diesen drei Elementen bei etwa 510 nm, so daß das Filterphotometer Elko II der Firma Carl Zeiss mit Filter S51 zur Extinktionsmessung benutzt werden konnte. Um die schwache Eigenabsorption der Reagenslösung bei dieser Wellenlänge zu kompensieren, wurde gegen die wäßrige gepufferte Reagenslösung gemessen.

Element	molarer Extinktionskoeffizient [l Mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Nachweisgrenze [µg/ml]	relative Standardabweichung [%]
Gallium	$9,8 \times 10^4$	0,17	1,1
Indium	$3,6 \times 10^4$	0,65	2,3
Thallium	$4,4 \times 10^4$	1,00	2,4

Tab.1 Daten zur photometrischen Bestimmung von Ga(III), In(III) und Tl(III) in wäßriger acetatgepufferter Lösung pH 6,5 mit PAR. Extinktionsmessung bei 510 nm.

In Tab.1 sind die molaren Extinktionskoeffizienten, die Nachweisgrenzen und die aus 11 Messungen berechneten relativen Standardabweichungen zusammengefaßt. Die Bestimmung der relativen Standardabweichungen erfolgte bei einer Konzentration von 7 µg Ga/25 ml, 10 µg In/25 ml bzw. 20 µg Tl/25 ml.

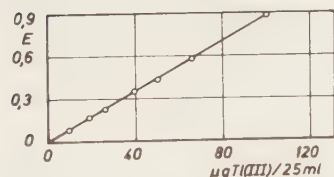
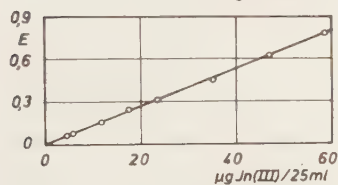
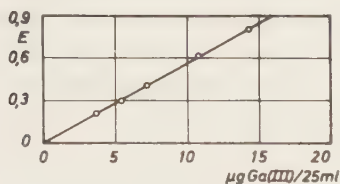


Abb.1 Lichtkurven zur photometrischen Bestimmung von Ga(III), In(III) und Tl(III) mit PAR. Photometer: Zeiss Elko II, Filter: S 51, d = 1,002 cm, gemessen gegen gepufferte Reagenslösung

Zur Gehaltsbestimmung von Gallium(III), Indium(III) und Thallium(III) in der organischen Phase (TBP, Cyclohexanon und IBMK) wurde ein aliquoter Teil 3mal mit je 5 ml des Acetat-Ammoniakpuffers pH 6,5 1 Minute lang geschüttelt, die wäßrige Phase direkt in einen 25 ml-Meßkolben abgelassen, nach Reagenszusatz mit Wasser aufgefüllt und die Extinktion gemessen.

3.2.2. Die photometrische Bestimmung von Aluminium(III)

Die photometrische Aluminiumbestimmung wurde in wäßriger Lösung mit Eriochromcyanin ausgeführt [128]. Dazu wurde die fast neutrale 0,1-6 µg Aluminium(III) enthaltende Lösung mit 15 ml Acetat-Ammoniakpuffer pH 6,5 (s.S.24) versetzt, 1 ml der wäßrigen, schwachsauren Reagenslösung ($2,3 \times 10^{-3}$ M) hinzugegeben, mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt und 45 Minuten stehen gelassen. Anschließend wurde die Extinktion in 1 cm-Küvetten gegen die wäß-

rige gepufferte Reagenslösung als Vergleichslösung am Photometer Zeiss Elko II bei 530 nm gemessen. Die Eichkurve verläuft im Bereich von 0,1-6 $\mu\text{g Al}/25\text{ ml}$ linear. Der molare Extinktionskoeffizient hat bei der Meßwellenlänge den Wert $\epsilon_{530} = 1,1 \times 10^5$ [$\text{l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]. Bei einem Gehalt von 4 $\mu\text{g Al}/25\text{ ml}$ beträgt die relative Standardabweichung 2%, und die Nachweisgrenze liegt bei 0,06 $\mu\text{g Al}/25\text{ ml}$.

Die Gehaltsbestimmung von Aluminium(III) in der organischen Phase erfolgte analog wie in 3.2.1. angegeben.

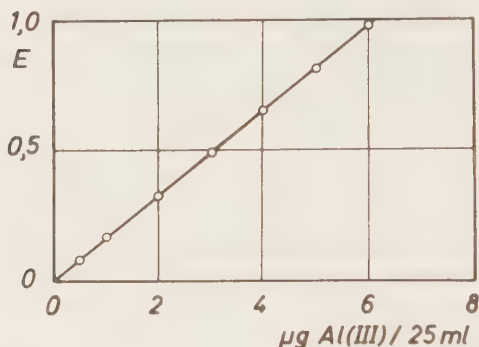


Abb. 2 Eichkurve zur photometrischen Bestimmung von Al(III) mit Eriochromcyanin. Photometer: Zeiss Elko II, Filter: S 53, $d = 1,002$ cm, gemessen gegen gepufferte Reagenslösung

3.2.3. Die potentiometrische Halogenidbestimmung

Die nach dem JOBSchen Verfahren durchgeführten Messungen machten die Bestimmung des Halogenidgehaltes sowohl der wäßrigen als auch der organischen Phase erforderlich. Als Analysenmethode diente die potentiometrische Titration mit 0,1 und 0,01 M Silbernitratlösungen mit Hilfe des Metrohm-Potentiographen E 336. Die Titration in der organischen Phase erfolgte nach Verdünnen mit Methanol auf ein Volumen von etwa 50 ml.

3.3. Durchführung der Verteilungsversuche

Die Verteilungen der Substanzen zwischen wäßriger Lösung und organischen Extraktionsmitteln wurden durch Ausschütteln im Scheidetrichter vorgenommen. Zur Verdünnung der aktiven Lösungsmittel wurde in erster Linie Isooktan verwendet. In einigen Fällen, namentlich bei der Extraktion aus jodidhaltiger wäßriger Lösung, wurde bei hohen Verteilungskoeffizienten die Entmischung der verdünnten organischen Phase beobachtet, so

daß eine zusätzliche dritte Phase gebildet wurde, die hauptsächlich aus Isooktan bestand. In solchen Fällen konnte durch Verwendung von Benzol als inertem Verdünnungsmittel diese unerwünschte Erscheinung vermieden werden.

Die Volumina der wäßrigen und organischen Phasen betrugen gewöhnlich vor der Verteilung 20-30 ml. Die Ausführung der Versuche erfolgte ausschließlich bei Zimmertemperatur. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß bei allen untersuchten Systemen zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung eine Schütteldauer von 1 Minute ausreichend war. Nach der Verteilung wurde die zu analysierende Phase in ein Zentrifugenglas gegeben und bis zur vollständigen Phasentrennung zentrifugiert (Motorzentrifuge max. 5000 U/min). Zur Bestimmung der analytischen Stoffkonzentration des extrahierten Elementes in der organischen Phase wurde aus aliquoten Teilen die gelöste Substanz mit dem Ammoniak-Acetatpuffer (s.S.24) durch dreimalige Reextraktion zurückgeschüttelt und nach entsprechender Verdünnung der wäßrigen Extrakte die Bestimmung photometrisch durchgeführt.

3.4. Das Extraktionsverhalten von Gallium(III) bei der Verteilung zwischen wäßriger Phase und organischen Solventien

3.4.1. Literaturübersicht

Die ersten Untersuchungen zum Extraktionsverhalten des Galliums wurden im Jahre 1924 von SWIFT [127] ausgeführt. Er fand, daß Gallium aus salzsaurer Lösung mit Diäthyläther extrahiert werden kann und gab als optimale Bedingung 5-6 M salzsaure wäßrige Ausgangslösungen an. GRAHAM und SLABORG [37] arbeiteten dann später unter analogen Bedingungen und bestimmten die Verteilungskoeffizienten von Gallium bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen nach der Tracermethode bei der Ätherextraktion. FISCHER und LAUTER [30] beschreiben die Galliumextraktion aus salzsaurer Lösung mit Diisopropyl- und Diisobutyläther, welche durch ihre höheren Siedepunkte und geringeren Wasserlöslichkeiten gewisse Vorteile in der Handhabung gegenüber dem Diäthyläther aufzuweisen haben. Außerdem wird von ihnen auf einen Aussalzeffekt durch Natriumchlorid hingewiesen, durch das ein Teil der Salzsäure ersetzt werden kann. KUZNETSOV [77] untersucht verschiedene Ketone, Ester und höhere Alkohole auf ihre Wirksamkeit bei der Ex-

traktion von Gallium aus salzsaurer Lösung.

IRVING und ROSSOTTI [50] sowie BOCK et al. [11] und MILNER et al. [88] stellten in späteren systematischen Untersuchungen fest, daß die Verteilung des Galliums aus sauren Lösungen bei der Ätherextraktion vom Chlorid über das Bromid zum Jodid hin stark abnimmt, so daß Gallium aus jodidhaltiger wäßriger Lösung praktisch nicht mehr extrahiert wird. HARTKAMP und SPECKER [41-43] konnten dann durch Untersuchungen über das Extraktionsverhalten der Elemente Indium und Gallium zeigen, daß sich die Richtung des Trennvorganges bei diesen beiden Elementen bei der Lösungsmittlextraktion mit Äther und Cyclohexanon beim Übergang vom Chlorid zum Jodid umkehrt, d.h. Indium läßt sich aus jodidhaltiger und Gallium aus chloridhaltiger Lösung mit hohen Verteilungskoeffizienten extrahieren. Auf dieser Tatsache aufbauend konnte von ihnen somit für diese Elemente ein Trennungsschema angegeben werden. In analoger Weise beschreiben SPECKER und BANKLANN [112,114] eine Aluminium-Gallium-Trennung durch Extraktion aus wäßriger thiocyanathaltiger Lösung mit einem Äther-Tetrahydrofuran-Gemisch im Verhältnis 2 : 3, wodurch bereits durch eine Ausschüttelung eine quantitative Trennung erzielt wird.

In neuerer Zeit wurden von den verschiedensten Autoren [5,12,23, 24,36,56-58,66,70,78,89,92,93,102,113,115-118] neben Diäthyläther auch Isobutylmethylketon und Tributylphosphat zur Extraktion des Galliums aus salzsaurer oder thiocyanathaltiger wäßriger Lösung benutzt, wobei von DE und SEN [17] ein quantitatives Trennungsschema für die Elemente Gallium(III), Indium(III) und Thallium(III) bei der Extraktion mit Tributylphosphat aus salzsaurer Lösung angegeben wird.

Angaben über den Aufbau der extrahierten Verbindung finden sich in den oben erwähnten Arbeiten nur bei BOCK et al. [11]. Durch Analyse der organischen Phase wird von ihnen bei der Ätherextraktion das Verhältnis von Gallium : Bromid wie 1 : 4 bestimmt. SALDICK [106] sowie NACHTRIEB und FRYXELL [91] analysieren den Ätherextrakt ebenfalls und finden für das Verhältnis Gallium : Bromid wie 1 : 4. Zu gleichen Ergebnissen führen auch die Untersuchungen von MENDEZ [84] und POSKANZER et al. [101,102], von denen ebenfalls die anionischen Komplexe $[\text{GaCl}_4]^-$ und $[\text{GaBr}_4]^-$

nachgewiesen wurden. Untersuchungen von MAZONSKA [80] ergeben auch bei der Extraktion mit Tributylphosphat aus salzsaurer Lösung den anionischen Tetrachlorogallat(III)-Komplex. Auf Grund ihrer Untersuchungen nehmen ZOLOTOV et al. [141] an, daß Gallium, ebenso wie Eisen(III), aus salzsaurer Lösung mit sauerstoffhaltigen Solventen in der Form des geladenen anionischen Komplexes als $\text{H}[\text{GaCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{S}$ extrahiert wird.

Aussagen über die Ligandenanzahl bei der Extraktion mit Äther aus thiocyanathaltiger wäßriger Lösung werden nur bei R. BOCK [10] gemacht. In Abhängigkeit von der vorgegebenen Thiocyanatkonzentration fand er durch Analyse der organischen Phase beim Gallium zwei Komplexe, und zwar den neutralen $\text{Ga}(\text{SCN})_3$ - und den einbasischen $[\text{Ga}(\text{SCN})_4]^-$ -Komplex.

Durch Untersuchungen mit Hilfe der RAMAN-Spektroskopie wird von WOODWARD und TAYLOR [140] sowie von SCHUG und KATZIN [108] der geladene $[\text{GaCl}_4]^-$ -Komplex in der Ätherphase nachgewiesen.

Aussagen über die Solvensligandenanzahl konnten in der Literatur in den Arbeiten von SPECKER et al. [118] und in der Dissertation von CREMER [15] aufgefunden werden, die nach der logarithmischen Methode mit Tributylphosphat als Solvens den anionischen Komplex $\text{H}[\text{GaCl}_4]2\text{TBP}$ identifizieren. Auf präparativem Weg stellten WIBERG et al. [137] den anionischen Komplex $\text{H}[\text{GaCl}_4]2\text{Diäthyläther}$ her und bestimmten durch Analyse die Komplexzusammensetzung in diesen Verhältnissen. Weitere Angaben zur Solvensligandenanzahl konnten in der Literatur nicht aufgefunden werden.

Im folgenden soll nun das Extraktionsverhalten von Gallium(III) aus halogenid- und thiocyanathaltiger wäßriger Lösung mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon untersucht und geklärt werden, welche Extraktionsmechanismen den einzelnen Verteilungsreaktionen zugrunde liegen.

3.4.2. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von der Wasserstoffionenkonzentration bei der Extraktion aus halogenid- und thiocyanathaltigen wäßrigen Lösungen mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon

Grundsätzlich erhebt sich in allen Systemen, in denen aus neutraler oder schwachsaurer Lösung keine oder eine nur sehr geringe Verteilung ($D < 1$) beobachtet wird, die Frage nach der Abhän-

gigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration. Da aus Literaturangaben und in Vorversuchen beim Gallium diese Eigenschaften bestätigt werden konnten, wurden deshalb einleitende Versuche über die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration durchgeführt.

Sämtliche Verteilungen wurden unter Vorgabe gleicher Volumina ($V = V_w = V_o = 20$ ml) wäßriger und organischer Phase ausgeführt. Die Konzentration der wäßrigen Phase wurde jeweils auf 0,01 M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ und 1,5 M LiCl bzw. LiBr oder 3,1 M NH_4SCN durch Vorgabe aus entsprechend konzentrierten Stammlösungen eingestellt. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde durch entsprechende Zugabe einer 10 M H_2SO_4 von 0,1 M H^+ auf eine maximale Konzentration von 9 M H^+ gesteigert. Extrahiert wurde aus 1,5 M LiCl-Lösung mit 1 M TBP, unverdünntem Cyclohexanon und IBMK, aus 1,5 M LiBr und 3,1 M NH_4SCN -Lösungen erfolgte die Extraktion mit 1 M TBP. Die Ergebnisse sind in Abb.3 wiedergegeben.

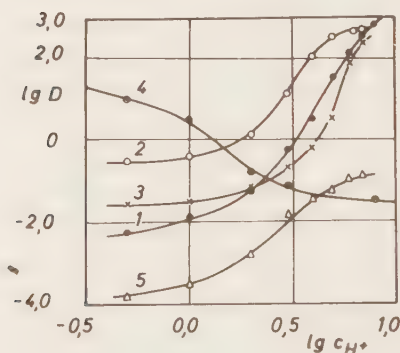


Abb.3 Verteilung von Ga(III) zwischen wäßriger halogenidhaltiger Lösung und organischen Solventien. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration. $V_w = V_o = 20$ ml, 0,01M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ =konstant. 1,5M LiCl, 1M TBP(1) 1,5M LiCl, 9,6M Cyclohexanon(2) 1,5M LiCl, 8M IBMK(3) 1,5M LiBr, 1M TBP(5) 3,1M NH_4SCN , 1M TBP(4)

Bei der Extraktion aus halogenidhaltigen wäßrigen Lösungen nimmt der Verteilungskoeffizient mit steigender Wasserstoffionenkonzentration stark zu und erreicht bei hohen Säurekonzentrationen ein Maximum.

Im Gegensatz dazu steht das Ergebnis der Extraktion aus thiocyanathaltiger wäßriger Lösung, denn in diesem System nimmt der Verteilungskoeffizient mit steigender Säurekonzentration ab. Offensichtlich wird durch die hinzugefügten Wasserstoffionen aus

dem Ammoniumthiocyanat Rhodanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, die sehr stark blind extrahiert wird, wie BOCK [10] in Untersuchungen mit Diäthyläther zeigen konnte.

Beachtenswert sind die unterschiedlichen D-Werte, die bei der Extraktion aus chlorid- und bromidhaltigen Lösungen erhalten werden. Wie der Abb.3 zu entnehmen ist, läßt sich Gallium(III) aus bromidhaltiger Lösung wesentlich schlechter extrahieren, als aus chloridhaltiger wäßriger Phase. In dem untersuchten Beispiel, in dem die Extraktion aus 1,5 M LiBr-Lösung mit 1 M TBP untersucht wurde, liegen die Verteilungskoeffizienten sowohl im Minimum bei 0,05 M schwefelsauren Lösungen als auch im Maximum bei 4 M H_2SO_4 etwa zwei Zehnerpotenzen tiefer als bei der Extraktion aus Lösungen gleicher Chloridkonzentration. Beim Übergang zur Extraktion aus jodidhaltiger Lösung wird dann praktisch keine Verteilung mehr beobachtet ($D < 10^{-2}$), so daß die analytische Verwendbarkeit der letzten beiden Verteilungssysteme ausscheidet [42,43].

3.4.3. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenanzahl im Zweiphasensystem Gallium(III)-sulfat - Lithiumchlorid - Schwefelsäure - Wasser/Tributylphosphat - Benzol

3.4.3.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenanzahl n

Um zu einer Aussage über die Halogenidligandenanzahl des mit Tributylphosphat extrahierten Gallium(III)-komplexes zu gelangen, wurden die Geradenmethode nach ASMUS und die Grenzmethode nach McKAY und die konduktometrische Verteilungstitration für die Untersuchungen herangezogen.

In einer ersten Meßreihe, die nach der McKAYschen Methode ausgewertet wurde, erfolgte die Variation der LiCl-Konzentration in der schwefelsauren wäßrigen Phase ($V_w = 20$ ml) im Bereich von 0,9 bis 1,5 M bei konstanter Galliumkonzentration von 0,05 M $Ga_2(SO_4)_3$. Durch Zugabe von 3 ml 10 M H_2SO_4 wurde in allen Versuchen die H_2SO_4 -Konzentration auf 1,5 M konstant eingestellt. Anschließend erfolgte die Extraktion mit verdünntem Tributylphosphat (1 M in Benzol). In Abb.4 ist das Diagramm der logarithmierten Funktion $D_{Ga} = f(c_{LiCl})$ wiedergegeben. Demnach ergibt sich für die Steigung $\tan \alpha = 3,9$; entsprechend einer Halogenidligandenanzahl von $n = 4$.

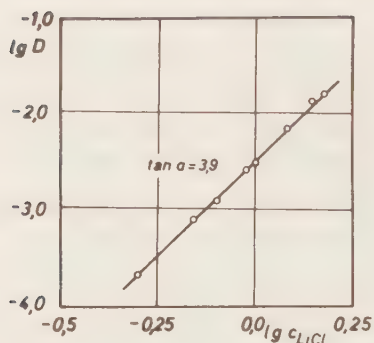


Abb. 4 Bestimmung der Chloridligandenanzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $\text{Ga(III)}-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}-\text{C}_6\text{H}_6$
 $V_w = V_o = 20 \text{ ml}$: $0,05\text{M Ga}_2(\text{SO}_4)_3$,
 $1,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, $0,5 \leq \text{LiCl} \leq 1,5\text{M}$,
 1M TBP in C_6H_6

Zur Bestätigung des Ergebnisses wurde in einer zweiten Versuchsreihe die Geradenmethode angewendet, indem von einer 2 M Lithiumchloridlösung - von Ansatz zu Ansatz steigend - 9 bis 15 ml in der wässrigen Phase vorgelegt wurden. Anschließend wurden 2 ml $0,5 \text{ M Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung und 3 ml $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ hinzugefügt, mit Wasser auf ein Volumen von $V_w = 20 \text{ ml}$ ergänzt und die Extraktionen mit je 20 ml 1 M TBP in Benzol ausgeführt. Das Diagramm nach ASMUS zur Bestimmung des Koeffizienten n ist für $n = 3 - 5$ in Abb. 5 enthalten. In Bestätigung des obigen Ergebnisses resultiert für $n = 4$ eine Gerade. Im untersuchten Konzentrationsbereich wird der geladene Tetrachlorogallat(III)-komplex durch Tributylphosphat extrahiert.

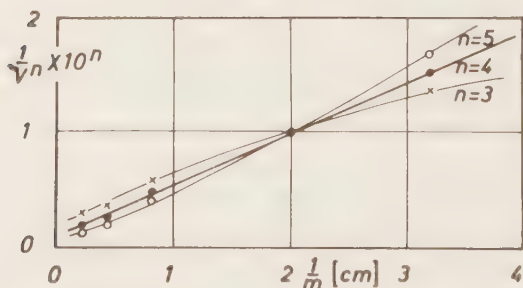


Abb. 5 Bestimmung der Chloridligandenanzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{Ga(III)}-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}-\text{C}_6\text{H}_6$
 $V_w = V_o = 20 \text{ ml}$: $0,05\text{M Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, $1,5\text{M H}_2\text{SO}_4$,
 $0,9 \leq \text{LiCl} \leq 1,5\text{M}$, 1M TBP in C_6H_6

In einer weiteren Meßreihe, die ebenfalls nach der McKAYSchen Grenzermethode ausgewertet wurde, erfolgten die Verteilungen bei wesentlich höherer Schwefelsäurekonzentration. In der wässrigen Phase ($V_w = 20 \text{ ml}$) wurden $0,05 \text{ M Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ vorgelegt

und die LiCl-Konzentrationen im Bereich von 0,09 - 0,24 M variiert. Die Extraktionen wurden mit 20 ml 1 M TBP in Benzol ausgeführt. Abb.6a enthält das Diagramm nach McKAY. Die Steigung der Geraden wird zu $\tan \alpha = 3,7$ ermittelt, was einer Halogenidligenanzahl von $n = 4$ entspricht. Somit bleibt die Erhöhung der Acidität - im untersuchten Fall von 1,5 auf 4 M H_2SO_4 - ohne Einfluß auf die Chloridligandenanzahl; in jedem Fall wird der anionische Tetrachlorogallat(III)-komplex durch Tributylphosphat extrahiert.

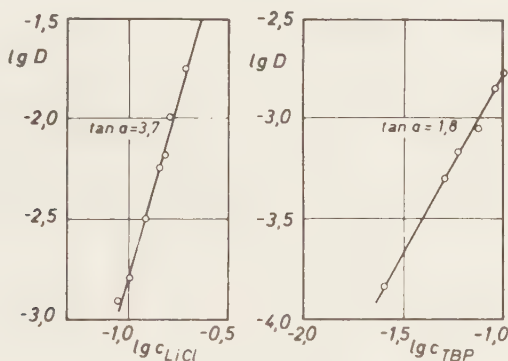


Abb.6 Bestimmung der Chlorid- und Solvensligandenanzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $Ga(III)-LiCl-H_2SO_4-H_2O/TBP-C_6H_6$. $V_w = V_o = 20$ ml:

- a. 0,05M $Ga_2(SO_4)_3$, 4M H_2SO_4 , $0,09 \leq LiCl \leq 0,24M$ /
1M TBP in C_6H_6
- b. 0,05M $Ga_2(SO_4)_3$, 4M H_2SO_4 , $0,5M LiCl / 0,025 \leq TBP \leq$
0,1M in C_6H_6

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde in diesem System abschließend die konduktometrische Verteilungstitration angewendet. Dazu wurden in ein 50 ml-Zentrifugenglas 3 ml einer 0,05 M $Ga_2(SO_4)_3$ -Lösung und 10 ml 10 M H_2SO_4 vorgelegt, mit 15 ml unverdünntem Tributylphosphat überschichtet und mit Hilfe eines Magnetrührers die Phasen 1 Minute lang kräftig durchgerührt. Durch Zentrifugieren wurden anschließend die Phasen wieder getrennt und in der organischen Phase mittels einer Philips Meßbrücke GM 4249 und einer geeichten Tauchzelle ($F=0,77$) die Leitfähigkeiten gemessen. Der erhaltene Meßwert ist der Nullpunkt der

Titrationsskurve. Anschließend wurde aus einer Bürette eine 0,1 M Lithiumchloridlösung in Intervallen hinzugegeben und nach jeweiliger Durchmischung und Phasentrennung die Leitfähigkeit der organischen Phase gemessen. Durch Auftragen der so gewonnenen Werte in einem Diagramm gegen das zugegebene Volumen der 0,1 M Lithiumchloridlösung erhält man die Titrationsskurve, die bei 12 ml 0,1 M LiCl einen Knickpunkt enthält, was ebenfalls eindeutig die Bildung des anionischen Tetrachlorogallat(III)-komplexes in der organischen Tributylphosphat-Phase beweist.

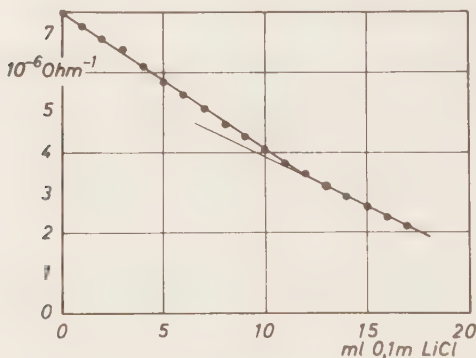


Abb.7 Konduktometrische Verteilungstitration von Ga(III) mit LiCl in TBP. Vorgelegt: 3 ml 0,05M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, 10 ml 10 M H_2SO_4 , 15 ml unverdünntes TBP

3.4.3.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r

Auch zur Bestimmung des Koeffizienten r der Solvenskoordination wurden die Methoden nach McKAY und ASMUS zunächst bei mäßiger Schwefelsäurekonzentration der wäßrigen Phase angewendet. Anschließend wurde noch eine weitere Versuchsreihe aufgestellt, in der die Acidität der wäßrigen Phase wesentlich höher eingestellt wurde, als es in der ersten Meßreihe der Fall gewesen war.

In der ersten Meßreihe wurden in der wäßrigen Phase ($V_w = 20$ ml) 0,05 M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ in 1,5 M H_2SO_4 und 2,06 M LiCl konstant vorgelegt und in der organischen Phase $v = 8 - 20$ ml 0,1 M TBP-Lösung in Benzol zugegeben, mit Benzol auf $V_o = 20$ ml aufgefüllt und die Verteilungen ausgeführt. Ausgewertet wurden die Ergebnisse nach der Geradenmethode. In Abb.8 ist das Diagramm nach ASMUS mit der Auftragung $10^r/v^r = f(1/m)$ mit $r = 1$ bis 3 wiedergegeben. Eine Gerade resultiert für $r = 2$.

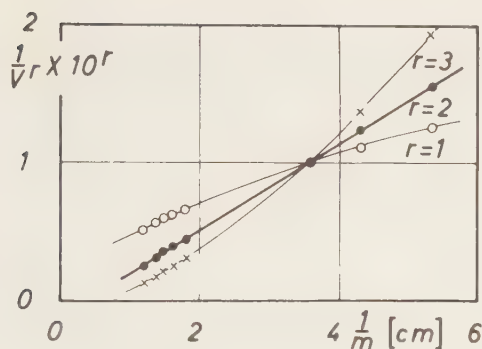


Abb. 8 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem Ga(III)-LiCl-H₂SO₄-H₂O/TBP-C₆H₆
 $V_w = V_o = 20$ ml; 0,05M Ga₂(SO₄)₃, 2,06M LiCl, 1,5M H₂SO₄/0,04M $\cong$ TBP $\cong$ 0,1M in C₆H₆

Um dieses Ergebnis zu bestätigen, wurde in einer zweiten Versuchsreihe bei konstanter Zusammensetzung der wässrigen Phase ($V_w = 20$ ml) mit 0,05 M Ga₂(SO₄)₃ in 1,5 M H₂SO₄ und 2,06 M LiCl die TBP-Konzentration der organischen Phase ($V_o = 20$ ml) im Bereich von 0,05 bis 0,175 M variiert. Als inertes Verdünnungsmittel diente Benzol. Aufgetragen wurde im Diagramm die logarithmierte Funktion $D_{Ga} = f(c_{TBP})$ und daraus die Steigung zu $\tan \alpha = 1,8$ berechnet, entsprechend einer Solvensligandenzahl $r = 2$.

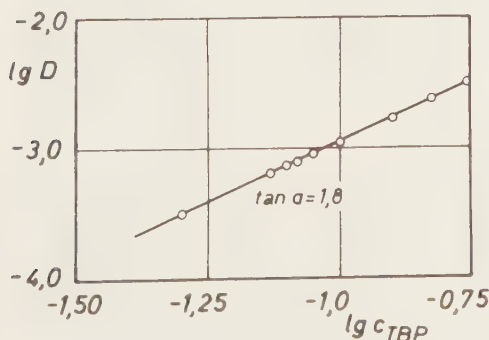


Abb. 9 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem Ga(III)-LiCl-H₂SO₄-H₂O/TBP-C₆H₆. $V_w = V_o = 20$ ml; 0,05M Ga₂(SO₄)₃, 2,06M LiCl, 1,5M H₂SO₄/0,04 $\cong$ TBP $\cong$ 0,175M in C₆H₆

Abschließend wurde noch eine Versuchsreihe nach der McKAYSchen Methode ausgeführt, bei der die Verteilungen aus wesentlich stärker schwefelsaurem Medium ausgeführt wurden. Bei konstanter Zusammensetzung der wässrigen Phase mit 0,05 M Ga₂(SO₄)₃, 4 M H₂SO₄ und 0,5 M LiCl wurde bei einem Phasenvolumen $V_w = V_o = 20$ ml die TBP-Konzentration in der Benzolphase im Bereich von 0,025 bis

0,1 M variiert. In Abb.6b ist das Diagramm nach McKAY aufgetragen. Die daraus resultierende Gerade besitzt eine Steigung von $\tan \alpha = 1,8$. In Bestätigung der obigen Ergebnisse bleibt somit die Erhöhung der Acidität in der wäßrigen Phase ohne Einfluß auf die Koordinationszahl. Der in der organischen Phase gebildete Komplex hat die Zusammensetzung $[\text{GaCl}_4]^- 2\text{TBP}$.

3.4.4. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Gallium(III)-sulfat - Lithiumchlorid - Schwefelsäure - Wasser/Cyclohexanon oder Isobutylmethylketon

3.4.4.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n

Zur Bestimmung der Halogenidligandenzahlen, die sich bei der Gallium(III)-chloridextraktion mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon ergeben, wurde die logarithmische Methode in zwei parallelen Versuchsreihen angewendet. In diesen Versuchen setzten sich die wäßrigen Phasen ($V_w = 20$ ml) zusammen aus 2 ml 0,5 M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, 8 ml 10 M H_2SO_4 und aus - von Ansatz zu Ansatz steigend - $v = 3 - 9$ ml 2,0 M LiCl-Lösung bei der Extraktion mit 2 M Cyclohexanon und von $v = 4 - 9$ ml 2,0 M LiCl-Lösung bei der Extraktion mit 2 M IBMK. Als inertes Verdünnungsmittel wurde für die organischen Phasen Isooktan verwendet. Die logarithmische

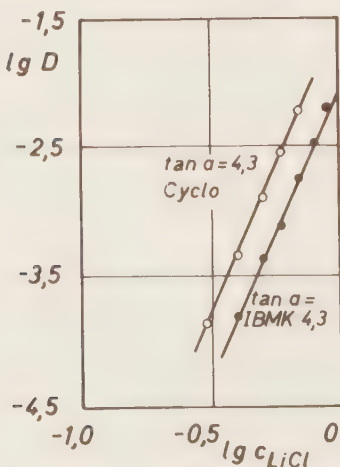


Abb.10 Bestimmung der Halogenidligandenzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem Ga(III)-LiCl- H_2SO_4 - H_2O /Cyclohexanon oder IBMK. $V_w = V_o = 20$ ml: 0,05M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, 4M H_2SO_4 , $0,6 \leq \text{LiCl} \leq 1,6$ M (2M Cyclohexanon) oder $0,8 \leq \text{LiCl} \leq 1,8$ M (2M IBMK)

Auftragung der Verteilungskoeffizienten D gegen die LiCl -Konzentrationen der wäßrigen Phasen liefert Geraden mit einer Steigung von $\tan \alpha = 4,3$ für beide Solventien (s. Abb. 10).

3.4.4.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r

Zur Bestimmung der Solvensligandenzahlen in den Systemen $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}/\text{Cyclohexanon}$ bzw. $\text{Isobutylmethylketon}$ wurde die Verteilung von Gallium(III)-chlorid (0,05 M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$) aus 4 M H_2SO_4 und 2,5 M LiCl als Funktion der Solvenskonzentration in dem Bereich von 0,04 bis 0,1 M bzw. 0,08 bis 0,2 M bei der Extraktion mit Cyclohexanon bzw. Isobutylmethylketon untersucht. Verdünnt wurden die organischen Phasen mit Benzol. Aus der logarithmischen Auftragung der Verteilungskoeffizienten gegen die Solvenskonzentrationen (s. Abb. 11) ergeben sich Steigungen mit $\tan \alpha = 2,1$ für Cyclohexanon und $\tan \alpha = 1,9$ für Isobutylmethylketon. Da dies einer Solvensligandenzahl von $r = 2$ entspricht, sind somit in den mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon extrahierten Tetrachlorogallat(III)-komplexen je zwei Solvensmolekeln koordinativ gebunden.

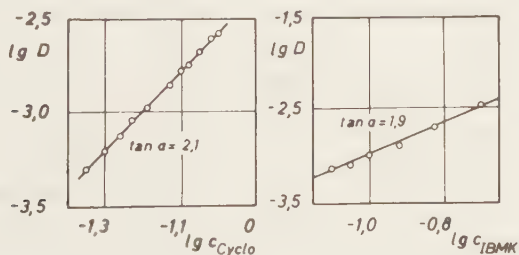


Abb. 11 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $\text{Ga}(\text{III}) - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}/\text{Cyclohexanon}$ oder IBMK . $V_w = V_o = 20$ ml: 0,05M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, 2,5M LiCl , 4M $\text{H}_2\text{SO}_4/0,04 \leq \text{Cyclohexanon} \leq 0,1\text{M}$ oder $0,08 \leq \text{IBMK} \leq 0,2\text{M}$ in C_6H_6

3.4.5. Untersuchungen zur Bestimmung der Thiocyanat- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Gallium(III)-sulfat - Ammoniumthiocyanat - Wasser/Tributylphosphat

3.4.5.1. Bestimmung der Thiocyanatligandenzahl n

Über die Komplexbildung des Galliums bei der Extraktion aus thiocyanathaltiger wäßriger Lösung mit Diäthyläther sind in der Arbeit von BOCK [10] Angaben über die Thiocyanatligandenzahl gemacht. In Abhängigkeit von der vorgegebenen Thiocyanatkonzentration fand er durch Analyse der organischen Phase zwei Komplexe, und zwar den neutralen $\text{Ga}(\text{SCN})_3$ und den anionischen $[\text{Ga}(\text{SCN})_4]^-$ -Komplex. Da das Tributylphosphat über eine wesentlich höhere Donatorstärke verfügt als der Diäthyläther muß auch in diesem System mit zwei Extraktionsmechanismen gerechnet werden.

Aus diesem Grund wurde die logarithmische Methode zur Bestimmung der Thiocyanatligandenzahl bei zwei verschiedenen Thiocyanatkonzentrationen der wäßrigen Phase angewendet. In der ersten Versuchsreihe wurde die Ammoniumthiocyanatkonzentration so gewählt, daß im Verlauf der gesamten Meßreihe das Verhältnis von Gallium : Thiocyanat = 1 : 3 nicht überschritten wurde. Dagegen wurde für die zweite Versuchsreihe ein Verhältnis Gallium : Thiocyanat $\gg 1 : 3$ gewählt.

Dementsprechend hatte die wäßrige Phase ($V_w = 20$ ml) in der ersten Versuchsreihe folgende Zusammensetzung: 0,05 M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,005 M H_2SO_4 und von Ansatz zu Ansatz steigende Ammoniumthiocyanatkonzentrationen im Bereich von 0,035 bis 0,075 M. Extrahiert wurde mit 20 ml 1 M TBP in Benzol. Abb.12a enthält die logarithmische Auftragung der Verteilungskoeffizienten gegen die Ammoniumthiocyanatkonzentration der wäßrigen Phase. Es resultiert daraus eine Gerade mit der Steigung $\tan \alpha = 2,8$. In dem Bereich unterstöchiometrischer Ammoniumthiocyanatkonzentrationen wird durch Tributylphosphat das neutrale Gallium(III)-thiocyanat zum überwiegenden Teil extrahiert.

In der zweiten Versuchsreihe wurden wesentlich höhere Thiocyanatkonzentrationen eingestellt, und zwar wurden bei gleicher Galliumkonzentration (0,05 M $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$) der wäßrigen Phase die NH_4SCN -Konzentrationen im Bereich von 0,5 bis 1,3 M variiert und die Extraktionen ebenfalls mit 1 M TBP in Benzol ausgeführt.

Wie Abb.12b zeigt, liegen die im unteren NH_4SCN -Konzentrationsbereich ($\leq 0,85 \text{ M}$) gemessenen Werte nicht auf einer Geraden. Erst oberhalb $c_{\text{SCN}^-} > 0,85 \text{ M}$ ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $\tan \alpha = 3,8$, was einer Ligandenanzahl von $n = 4$ und der Verteilung des anionischen Komplexes $[\text{Ga}(\text{SCN})_4]^-$ entspricht. Offensichtlich reicht im unteren NH_4SCN -Konzentrationsbereich die vorgelegte Menge Thiocyanat noch nicht aus, damit der $[\text{Ga}(\text{SCN})_4]^-$ -Komplex zum überwiegenden Teil gebildet und extrahiert werden kann.

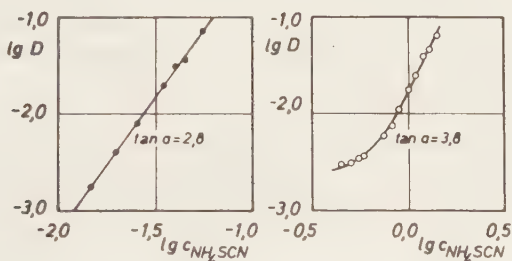


Abb.12 Bestimmung der Thiocyanatligandenanzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $\text{Ga}(\text{III})-\text{NH}_4\text{SCN}-\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}-\text{C}_6\text{H}_6$. $V_w = V_o = 20 \text{ ml}$: $0,05 \text{ M Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,035 \leq \text{NH}_4\text{SCN} \leq 0,075 \text{ M}$ (a) oder $0,5 \leq \text{NH}_4\text{SCN} \leq 1,3 \text{ M}$ (b)/ 1 M TBP in C_6H_6

3.4.5.2. Die Bestimmung der Solvensligandenanzahl r

In Anlehnung an die Versuche zur Bestimmung der Thiocyanatligandenanzahl wurden auch für die Aufklärung der Solvensligandenanzahl zwei Systeme mit verschiedenen Thiocyanatkonzentrationen untersucht.

In der ersten Versuchsreihe hatte die wäßrige Phase ($V_w = 20 \text{ ml}$) folgende Zusammensetzung: $0,05 \text{ M Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und $0,25 \text{ M NH}_4\text{SCN}$. Die TBP-Konzentration in der organischen Phase ($V_o = 20 \text{ ml}$) wurde im Bereich von $0,25$ bis $1,0 \text{ M}$ variiert und die Verteilung von Gallium als Funktion der Solvenskonzentration bestimmt. Als inertes Verdünnungsmittel diente Benzol. Die logarithmische Auftragung der Verteilungskoeffizienten gegen die variierte Solvenskonzentration liefert eine Gerade mit der Steigung $\tan \alpha = 2,6$, entsprechend $r = 3$ (s. Abb.13). In der neutralen

Gallium(III)-thiocyanatmolekel sind somit 3 Tributylphosphatmolekeln koordinativ gebunden.

Die zweite Versuchsreihe wurde bei höheren NH_4SCN -Konzentrationen ausgeführt. Bei gleicher Metallkonzentration der wäßrigen Phase ($0,05 \text{ M Ga}_2(\text{SO}_4)_3$) wurden $2,2 \text{ M NH}_4\text{SCN}$ vorgelegt und bei einem Phasenvolumen von $V_w = V_o = 20 \text{ ml}$ wurde die TBP-Konzentration in der Benzolphase im Bereich von $0,04$ bis $0,2 \text{ M}$ variiert. In Abb.13 ist das Diagramm nach McKAY aufgetragen. Die Steigung der Geraden beträgt $\tan \alpha = 1,9$. Das entspricht einer Solvensligandenzahl von $r = 2$. Somit wird bei höheren Thiocyanatkonzentrationen der anionische Komplex $[\text{Ga}(\text{SCN})_4]^- 2\text{TBP}$ bevorzugt extrahiert.

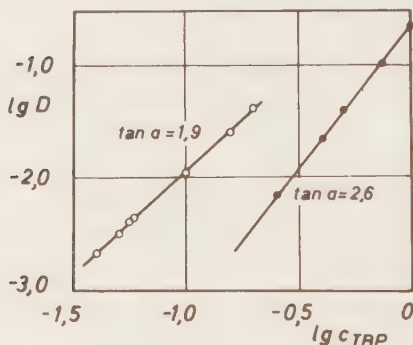


Abb.13 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $\text{Ga(III)}-\text{NH}_4\text{SCN}-\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}-\text{C}_6\text{H}_6$. $V_w = V_o = 20 \text{ ml}$: $0,05 \text{ M Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, $2,2 \text{ M NH}_4\text{SCN}/0,04 \leq \text{TBP} \leq 0,2 \text{ M}$ ($\tan \alpha = 1,9$) und $0,05 \text{ M Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,25 \text{ M NH}_4\text{SCN}/0,25 \leq \text{TBP} \leq 1,0 \text{ M}$ ($\tan \alpha = 2,6$)

3.4.6. Berechnung der heterogenen Bildungskonstanten für die Verteilung von Gallium(III) als Chlorid und Thiocyanat zwischen wäßriger Phase und Tributylphosphat (Cyclohexanon und Isobutylmethylketon)

Die mathematische Ableitung der logarithmischen Methode zur Bestimmung der Ligandenzahlen (s.2.3.5.) führt zu den Ausdrücken

$$\lg D = n \lg c_L + C_1 \quad (24)$$

oder

$$\lg D = r \lg c_S + C_2 \quad (25)$$

für die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Anionen- bzw. Solvenskonzentration.

Die Konstanten C_1 und C_2 , die in der graphischen Auftragung durch den Ordinatenabschnitt wiedergegeben werden, enthalten die Gleichgewichtskonstante K_D und die jeweils konstant gehaltene Solvenskonzentration c_S bei Ermittlung von n bzw. Halogenidkonzentration c_L bei der Bestimmung von r . Da diese Konzentrationen bekannt sind und die Ordinatenabschnitte C_1 und C_2 aus der graphischen Darstellung ermittelt werden können, lassen sich die Gleichgewichtskonstanten K_D nach folgenden beiden Gleichungen berechnen:

$$\lg K_D = C_1 - r \lg c_S \quad (26)$$

$$\lg K_D = C_2 - n \lg c_L \quad (27)$$

In der nachfolgenden Tab.2 sind die nach der logarithmischen Methode errechneten K_D -Werte tabellarisch aufgeführt. Neben den K_D -Werten sind auch die betreffenden Schwefelsäurekonzentrationen der wäßrigen Phasen angegeben.

Extrahierte Verbindung	Gleichgewichtskonstante K_D		$[H_2SO_4]_w$ Mol/l
	aus der Halogenidliganden- zahl	aus der Solvensliganden- zahl	
$[GaCl_4]^-2TBP$	9,3	1,9	4,0
	$3,2 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-3}$	1,5
$[GaCl_4]^-2Cyclo$	$8,0 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$	4,0
$[GaCl_4]^-2IBMK$	$1,4 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$	4,0
$Ga(SCN)_33TBP$	$2,5 \times 10^3$	$1,2 \times 10^4$	0,005
$[Ga(SCN)_4]^-2TBP$	$1,7 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	0,005

Tab.2 Komplexdaten extrahierter Gallium(III)-verbindungen

Die bei den unterschiedlichen Säurekonzentrationen gewonnenen K_D -Werte können in dieser Form nicht miteinander verglichen werden, da sie nicht auf ein und dieselbe Säurekonzentration der wäßrigen Phase bezogen sind. Wie sich nämlich aus der theoretischen

schen Ableitung für die logarithmische Methode ergibt, muß in solchen Systemen, in denen der Verteilungskoeffizient D mit steigender Wasserstoffionenkonzentration ebenfalls ansteigt, bzw. überhaupt erst bei hoher H^+ -Ionenkonzentration eine günstige Verteilung beobachtet wird, auch die Größe des K_D -Wertes von der jeweils in der wäßrigen Phase vorliegenden Säurekonzentration abhängig sein, denn der K_D -Wert ist direkt proportional dem Verteilungskoeffizienten und dieser wiederum ist direkt proportional der Wasserstoffionenkonzentration.

Betrachtet man die Verteilungsreaktion, so gilt für die Ionen-gleichung



Daraus folgt die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{H[GaCl_4]2TBP}{[Ga^{3+}][H^+][Cl^-]^4[TBP]^2} = K_D \quad (29)$$

und durch Einführung des Verteilungskoeffizienten

$D = H[GaCl_4]2TBP/[Ga^{3+}]$ ergibt sich daraus

$$\frac{D}{[H^+][Cl^-]^4[TBP]^2} = K_D, \quad (30)$$

woraus man die proportionalen Abhängigkeiten klar erkennen kann.

Sollen nun die bei unterschiedlicher Säurekonzentration erhaltenen K_D -Werte miteinander verglichen werden, so müssen die Werte auf gleiche Wasserstoffionenkonzentration der wäßrigen Phasen bezogen werden. Um diese Rechnung ausführen zu können, muß die Verteilungsfunktion $\lg D = f(\lg c_{H^+})$ aus Abb. 3 herangezogen werden, und zwar wird der aus der logarithmischen Methode abgelesene Ordinatenabschnitt C_1 bzw. C_2 um den entsprechenden logarithmischen Differenzbetrag, mit dem der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten bei den verschiedenen Säurekonzentrationen zu- bzw. abnimmt, korrigiert. In der bereits aufgelösten Form ergibt sich dann für die logarithmische Methode bei der Bestimmung der Halogenid- oder Solvensligandenzahl

$$\lg D = n \lg c_L + (C_1 \pm C) \quad (31)$$

oder

$$\lg D = r \lg c_S + (C_2 \pm C) \quad (32)$$

Im folgenden sollen nun die in den Versuchsreihen der Kapitel 3.4.3.1. und 3.4.3.2. bei höherer Säurekonzentration bestimmten K_D -Werte (4 M H_2SO_4) auf eine niedrigere Säurekonzentration (1,5 M H_2SO_4) umgerechnet werden. Dazu wird aus Abb.3 der $\lg D$ -Wert entnommen, der von dem Ordinatenabschnitt C_1 bzw. C_2 zu subtrahieren ist. Er beträgt für den Bereich von 1,5 - 4,0 M H_2SO_4 = 3,15.

- a. K_D -Wert-Korrektur aus der Berechnung für die Halogenidligandenzahl n:

$$\begin{aligned}\lg K_D &= (0,86 - 3,15) - 2 \lg 1 \\ K_D &= 5,0 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

- b. K_D -Wert-Korrektur aus der Berechnung für die Solvensligandenzahl r:

$$\begin{aligned}\lg K_D &= (-0,92 - 3,15) - 4 \lg 0,5 \\ K_D &= 1,4 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

Experimentell wurden die Werte $3,2 \times 10^{-3}$ und $7,9 \times 10^{-3}$ ermittelt, die somit innerhalb einer Zehnerpotenz miteinander übereinstimmen. Damit kann mit diesem Verfahren der Gang des K_D -Wertes mit der Säurekonzentration der wäßrigen Phase bei der Extraktion aus sauren Systemen mindestens bis auf eine Zehnerpotenz genau im voraus berechnet werden, wenn bei irgendeiner Säurekonzentration der wäßrigen Phase eine experimentelle K_D -Wertbestimmung vorliegt.

3.5. Das Extraktionsverhalten von Indium bei der Verteilung zwischen wäßriger Phase und organischen Solventien

3.5.1. Literaturübersicht

Die Verteilungsreaktion von Indium aus halogenid- oder thiocyanathaltiger wäßriger Lösung mit organischen Lösungsmitteln ist mehrfach in der Literatur beschrieben. Als erste beobachteten bereits im Jahre 1904 DENNIS und GEER [19], daß Indium aus thiocyanathaltiger Lösung von Äther extrahiert wird. Sie wollten metallisches Indium von seinen Verunreinigungen befreien, indem sie zur schwach salzsauren Lösung Kaliumthiocyanat hinzufügten, um anschließend mit Äther zu extrahieren. Auf diesem Wege konn-

ten sie alles Eisen aus der Lösung entfernen, jedoch gingen gleichzeitig auch Spuren von Indium in den Äther über.

Drei Jahrzehnte später griffen WADA und ISCHIJ [133,134] die Möglichkeit der Indiumextraktion aus wäßriger Lösung mit Äther wieder auf und begannen mit systematischen Untersuchungen. Sie beobachteten bei Extraktionen aus bromidhaltiger Lösung einen Anstieg der Verteilung mit steigender Acidität der wäßrigen Phase und nannten als maximale Bedingung bei der Extraktion aus bromidhaltiger Lösung 4,5 M Bromwasserstoffsäure. Sie schlugen auch eine Indium-Thallium-Trennung durch Ätherextraktion aus 1 M bromwasserstoffsaurer Lösung vor [133]. Bei dieser Säurekonzentration geht nur das Thallium zum überwiegenden Teil in die organische Phase, während das Indium in der wäßrigen zurückbleibt.

Auf die Möglichkeit, Indium und Thallium aus jodidhaltiger Lösung mit Äther zu extrahieren, wird von BROOKS [13] hingewiesen, der auf diesem Wege Indium und Thallium von Hauptbestandteilen in Gesteinsproben abtrennen konnte. Ein weiteres Trennschema wird von HOSTE und VAN DEN BERGHE [48] angegeben. Durch Extraktion aus jodidhaltiger wäßriger Lösung wird das Indium vom Gallium durch Lösungsmittlextraktion mit Diäthyläther getrennt. Auch die Untersuchungen von HARTKAMP und SPECKER [41-43] haben gezeigt, daß sich die Richtung des Trennvorganges bei den Elementen Indium und Gallium bei der Extraktion mit Cyclohexanon beim Übergang vom Chlorid zum Jodid umkehrt.

MILLER [87], KNOX und SPINKS [72] verwendeten außer Äther die verschiedensten organischen Solventien und führten die Extraktionen unter anderem auch mit Cyclohexanon und Isobutylmethyleton aus. Schließlich sei noch auf die Arbeit von IRVING und EDGINGTON [53] verwiesen, die zur Extraktion von Indium aus salzsaurer Lösung das Tributylphosphat verwenden.

Die Frage nach der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe wird jedoch in keiner dieser Arbeiten beantwortet. Auch die Untersuchungen von W.FISCHER [29] zum Extraktionsverhalten des Indiums geben keine Klärung des Extraktionsmechanismus, da nur die Größe des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von den verschiedensten Versuchsbedingungen angegeben wird.

R. BOCK [10] hat als erster durch Analyse der Ätherphase Aussagen über die anorganische Ligandenzahl machen können. In Abhängigkeit von der vorgegebenen Thiocyanatkonzentration der wäßrigen Phase fand er beim Indium zwei Komplexe, und zwar den neutralen $\text{In}(\text{SCN})_3$ - und den einbasischen $[\text{In}(\text{SCN})_4]^-$ -Komplex. Dieses Ergebnis konnte später von JACKWERTH [60] bei der Extraktion mit Tributylphosphat mit Hilfe der Methode der kontinuierlichen Variation und der konduktometrischen Verteilungstitration bestätigt werden. Für die Extraktion aus bromidhaltiger wäßriger Lösung fanden BOCK et al. [11] dagegen nur den Tetrabromoindat(III)-Komplex in der organischen Phase. Entsprechende Ergebnisse wurden auch von JACKWERTH [60], CREMER [15] und SPECKER et al. [118, 119, 121] bei der Extraktion mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon erhalten. Sie extrahierten Indium aus halogenidhaltiger wäßriger Lösung und wiesen die entsprechenden Tetrahalogenoindat(III)-komplexe mit Hilfe der konduktometrischen Verteilungstitration und der Methode der kontinuierlichen Variation in der organischen Phase nach.

In systematischen Untersuchungen konnte von IRVING und ROSSOTTI [51-53, 103] unter Verwendung der verschiedensten organischen Solventien (u.a. TBP, Cyclohexanon und IBMK) ebenfalls der Beweis erbracht werden, daß Indium aus halogenidhaltiger wäßriger Lösung als Tetrahalogenoindat(III)-komplex verteilt wird. Sie arbeiteten dabei in Anlehnung an die logarithmische Methode nach MCKAY, indem sie bei konstanter Indiumkonzentration die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Halogenwasserstoffsäure-Konzentration der wäßrigen Phase untersuchten.

Untersuchungen nach der MCKAYschen Methode wurden ebenfalls von DIAMOND [20, 21] durchgeführt, der zur Extraktion die verschiedensten sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmittel benutzte und $\text{H}[\text{InCl}_4]$ als Spezies in der organischen Phase angibt. Zu gleichen Ergebnissen führen auch die Untersuchungen von DIETZ [22] und von POSKANZER et al. [101], von denen in der organischen Phase die anionischen Komplexe $[\text{InCl}_4]^-$ und $[\text{InBr}_4]^-$ nachgewiesen werden konnten. Schließlich sei noch auf die Arbeiten von WOODWARD [139] hingewiesen, der mit Hilfe der RAMAN-Spektroskopie Tetrachloro- und Tetrabromoindat(III)-komplexe in Äther- und IBMK-Extraktion nachweisen konnte.

Alle bisher genannten Untersuchungen über die Zusammensetzung der extrahierten Verbindung wurden ausschließlich zur Bestimmung der Halogenidligandenzahl durchgeführt, obwohl der Solvensligandenzahl eine ebenso große Bedeutung für die Extrahierbarkeit des Metalls zugesprochen werden kann; denn erst durch den koordinativen Eingriff des organischen Lösungsmittels wird in den Systemen, in denen mit Äthern, Ketonen, Alkoholen oder Phosphorsäureestern gearbeitet wird, die Extraktion aus halogenidhaltiger wäßriger Lösung überhaupt ermöglicht.

Auf präparativem Weg stellten WIBERG et al. [137] den anionischen Komplex $H[InCl_4] \cdot 2$ Diäthyläther her und bestimmten durch Analyse die Komplexzusammensetzung in diesen Verhältnissen. SPECKER und JACKWERTH [61] bestimmten nach der Methode der kontinuierlichen Variation im System Tetraiodoindat(III) - Wasser/Tributylphosphat - Isooktan die organische Ligandenzahl und fanden, daß zwei Solvensmolekeln im Komplex gebunden sind.

Weitere Angaben zur Solvensligandenzahl konnten in der Literatur nicht aufgefunden werden.

Im folgenden soll nun das Extraktionsverhalten von Indium aus halogenid- und thiocyanathaltiger Lösung mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon in solchen Systemen untersucht werden, in denen so große Verteilungskoeffizienten gemessen werden, daß sie im Hinblick auf analytische Extraktionsprobleme eine echte Bedeutung besitzen.

3.5.2. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von der Wasserstoffionenkonzentration bei der Indium(III)-extraktion aus halogenid- und thiocyanathaltigen wäßrigen Lösungen mit TBP, Cyclohexanon und IBMK

Ebenso wie das Gallium läßt sich auch das Indium aus neutraler oder schwach saurer halogenidhaltiger Lösung nur unzureichend extrahieren, so daß auch bei diesem Element einleitend die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration untersucht wurde.

Bei einem Gehalt der wäßrigen Phase ($V_w = 20$ ml) von 0,05 M $In_2(SO_4)_3$, 1,5 M LiCl, 1,5 M LiBr, 0,79 M LiJ bzw. 0,88 M NH_4SCN wurde die H^+ -Konzentration durch sukzessive Zugabe

einer 10 M H_2SO_4 im Bereich von 0,01 bis 10,0 M H^+ variiert und die Verteilung mit $V_o = 20$ ml organischer Phase (s. Abb. 14a und 14b) ausgeführt.

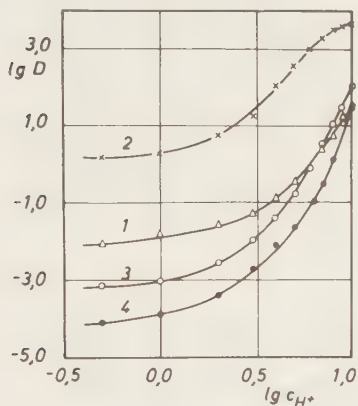


Abb.14a Verteilung von In(III) zwischen wäßriger chlorid- oder bromidhaltiger Lösung und organischen Solventien. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration. $V_w = V_o = 20$ ml. 0,05M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ = konstant. 1,5M LiCl, 1M TBP (1) 1,5M LiBr, 1M TBP (2) 1,5M LiBr, 2M Cyclohexanon (3) 1,5M LiBr, 2M IBMK (4)

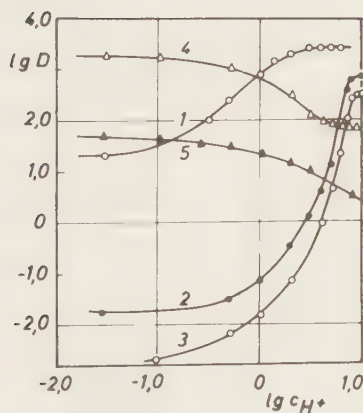


Abb.14b Verteilung von In(III) zwischen wäßriger jodid- oder thiocyanathaltiger Lösung und organischen Solventien. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration. $V_w = V_o = 20$ ml. 0,05M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ = konstant. 0,79M LiJ, 1M TBP (1) 0,79M LiJ, 1M Cyclohexanon (2) 0,79M LiJ, 1M IBMK (3) 0,88M NH_4SCN , 1M TBP (4) 0,88M NH_4SCN , 8M IBMK (5)

Aus den Ergebnissen ergibt sich das gleiche Bild wie bei der Extraktion des Galliums. Bei der Extraktion aus halogenidhaltiger wäßriger Lösung nimmt der Verteilungskoeffizient mit steigender Wasserstoffionenkonzentration zu und ist bei hohen Säurekonzentrationen maximal. Eine Ausnahme bildet auch hier die Extraktion aus thiocyanathaltiger Lösung, denn hierbei fällt der Verteilungskoeffizient mit steigender Säurekonzentration, so daß in

diesen Verteilungssystemen die Extraktionen in sinnvoller Weise aus 0,1 - 0,01 M sauren wäßrigen Lösungen, aber hohen Ammoniumthiocyanatkonzentrationen ausgeführt werden müssen.

Auf Grund der Ergebnisse werden die Angaben von HARTKAMP und SPECKER [41-43] bestätigt. Die Richtung des Trennvorganges kehrt sich bei den Elementen Indium und Gallium bei der Extraktion mit koordinationsfähigen organischen Solventien beim Übergang vom Chlorid zum Jodid um. Während nämlich beim Indium die höchsten Verteilungskoeffizienten bei der Extraktion aus jodidhaltigen sauren Lösungen erzielt werden, wird beim Gallium in diesem System praktisch keine Extraktion mehr beobachtet.

3.5.3. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von der Indiumkonzentration der wäßrigen Phase

In parallelen Versuchen wurde die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der vorgegebenen Indiumkonzentration der wäßrigen Phase untersucht. Bei konstanter Halogenid- bzw. Thiocyanatkonzentration (2,0 M) wurden aus 0,005 M schwefelsauren wäßrigen Lösungen ($V_w=20$ ml) mit gleichem Volumen eines verdünnten organischen Solvens ($V_o=20$ ml) bei verschiedenen Indiumkonzentrationen im Bereich von $4,0 \times 10^{-3}$ bis $5,0 \times 10^{-1}$ M Indium(III) die Verteilungskoeffizienten bestimmt.

Im einzelnen wurden folgende Systeme untersucht: 2 M LiCl, 2 M LiBr und 2 M NH_4SCN /1 M TBP, 2 M LiJ/0,2 M TBP, 1 M Cyclohexanon oder 1 M Isobutylmethylketon. In allen Systemen nimmt der Verteilungskoeffizient mit steigender Indiumkonzentration ab, so daß stets eine negative Steigung erhalten wird. In diesen "makromolekularen" Konzentrationsbereichen muß infolgedessen noch mit polymeren Indiumkomplexen in der wäßrigen Phase gerechnet werden, die erst bei noch geringeren Konzentrationen ($<10^{-3}$ M) der wäßrigen Phase in monomolekulare Spezies übergehen.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Untersuchungen von IRVING und ROSSOTTI [52], die bei der Extraktion von Indium(III)-jodid mit Isobutylmethylketon auch erst bei niedrigeren Indiumkonzentrationen der wäßrigen Phase ($\leq 10^{-3}$ M) konstante Verteilungskoeffizienten erhalten konnten.

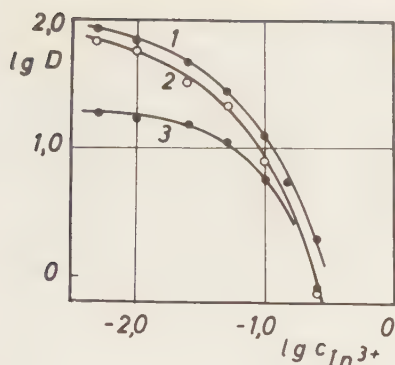


Abb.15 Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Indiumkonzentration. $V_w=20$ ml:
 $2,0M LiJ$, $0,005M H_2SO_4$,
 $4,0 \times 10^{-3} \leq In \leq 5,0 \times 10^{-1}M$.
 $V_o=20$ ml: $1M$ Cyclohexanon (1),
 $1M$ IBMK (2), $0,2M$ TBP (3)

3.5.4. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Indium(III)-sulfat - Lithiumchlorid - Schwefelsäure - Wasser/Tributylphosphat

3.5.4.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n

Zur Bestimmung der Halogenidligandenzahl nach der logarithmischen Methode hatte die wäßrige Phase ($V_w=20$ ml) folgende Zusammensetzung: $0,05 M In_2(SO_4)_3$, $2 M H_2SO_4$ und von Ansatz zu Ansatz steigende Lithiumchloridkonzentrationen im Bereich von $0,075$ bis $0,25 M$. Extrahiert wurde mit ($V_o=20$ ml) $1 M$ Tributylphosphat in Benzol. Die aus der logarithmischen Auftragung des Verteilungskoeffizienten D gegen die Lithiumkonzentration der wäßrigen Phase erhaltene Gerade (s. Abb.18b) besitzt die Steigung $\tan \alpha = 4,0$, entsprechend einer Chloridligandenzahl von $n = 4$.

Zur Bestätigung des Ergebnisses wurde in einer zweiten Versuchsreihe unter anderen Lithiumchlorid- und Schwefelsäurekonzentrationen der wäßrigen Phase die Geradenmethode nach ASMUS angewendet, und zwar wurden folgende Konzentrationen eingestellt: in der wäßrigen Phase ($V_w=20$ ml) $0,05 M In_2(SO_4)_3$, $0,02 M H_2SO_4$ und von Ansatz zu Ansatz steigend $0,035$ bis $0,075 M$ Lithiumchlorid. Extrahiert wurde auch in diesem Fall mit 20 ml $1 M$ Tributylphosphat in Isooktan. Da für $n = 4$ eine Gerade resultiert (s. Abb.16), wird das Ergebnis aus der obigen Meßreihe nach MCKAY bestätigt.

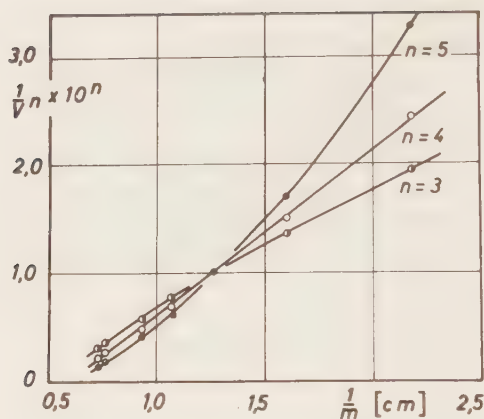


Abb.16 Bestimmung der Chloridligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{In(III)-LiCl-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O/TBP-i-Oktan}$
 $V_w = V_o = 20 \text{ ml}$; $0,05\text{M}$ $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,02\text{M}$ H_2SO_4 ,
 $0,035 \leq \text{LiCl} \leq 0,075\text{M}$ /1M TBP in i-Oktan

Zu dem gleichen Ergebnis für die Halogenidligandenzahl des extrahierten Indium(III)-komplexes führten die Untersuchungen nach dem Verfahren der kontinuierlichen Variation.

Nach dem JOBSchen Prinzip gibt man in gegenläufiger Variation $(20-v)\text{ml}$ wässrige, schwach schwefelsaure $0,05 \text{ M}$ $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - und $v \text{ ml}$ $0,1 \text{ M}$ LiCl -Lösungen ($\sum c = C = 0,1\text{M}$) zusammen und extrahiert mit 20 ml unverdünntem Tributylphosphat.

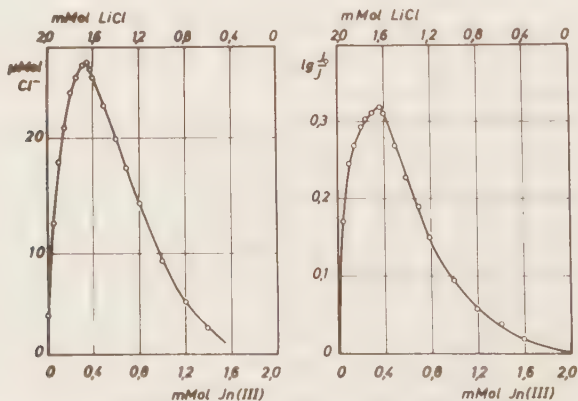


Abb.17 Extraktion von Indiumchlorid mit Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation

Zur Gehaltsbestimmung der organischen Phase wurde im aliquoten Teil nach der Verdünnung mit Methanol das Chlorid durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat bestimmt und im Diagramm der Chloridgehalt der organischen Phase gegen die Variation der Molverhältnisse der wäßrigen Phase aufgetragen. Ein zweiter aliquoter Teil der organischen Phase wurde im 25 ml-Meßkolben mit 5 ml 1%iger Oxinlösung in Chloroform versetzt, mit Aceton zur Marke aufgefüllt und die Extinktion bei 405 nm gemessen. Die erhaltenen Extinktionswerte $\lg I_0/I$ wurden direkt ins JOB-Diagramm eingetragen. Da die Maxima der Extraktionskurven (s. Abb. 17) für die Indium(III)- und Chloridionen eindeutig und übereinstimmend bei dem in der wäßrigen Phase vorgegebenen Molverhältnis $[\text{In}^{3+}] : [\text{Cl}^-] = 0,4 : 1,6$ liegen, ist der extrahierten Verbindung demnach die Zusammensetzung $[\text{InCl}_4]^-$ zuzuschreiben.

3.5.4.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r

In einer ersten Meßreihe wurde bei konstanter Zusammensetzung der wäßrigen Phase ($V_w = 20$ ml) mit 0,05M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 1,5 M LiCl und 2 M H_2SO_4 unter Variation der TBP-Konzentration in der Benzolphase im Bereich von 0,15 bis 0,75 li die Verteilung von Indium als Funktion der Solvenskonzentration untersucht. Die Auswertung nach McKAY (s. Abb. 18a) ergibt eine Steigung der Geraden mit $\tan \alpha = 2,2$, d.h. $r = 2$.

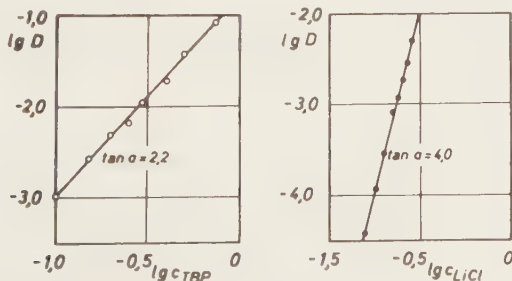


Abb. 18 Bestimmung der Chlorid- und Solvensligandenzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $\text{In(III)}-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}-\text{C}_6\text{H}_6$. $V_w = V_o = 20$ ml:

- 0,05M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 1,5M LiCl, 2M H_2SO_4 /0,15 $\leq$ TBP $\leq$ 0,75M in Benzol
- 0,05M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 2M H_2SO_4 , 0,075 $\leq$ LiCl $\leq$ 0,25M/1M TBP in Benzol

In einer zweiten Meßreihe wurde entsprechend den Bedingungen der Geradenmethode nach ASMUS die Zusammensetzung der wäßrigen Phase ($V_w = V_o = 25$ ml) ebenfalls konstant gehalten - $0,05$ M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $1,0$ M LiCl und 4 M H_2SO_4 - und die Tributylphosphatkonzentration in der Isooktanphase im Bereich von $0,06$ bis $0,16$ M variiert. In Abb.19 ist das Diagramm nach ASMUS aufgetragen. Für $r = 2$ resultiert eine Gerade. Indium wird aus chloridhaltiger wäßriger Lösung mit Tributylphosphat in der Form des anionischen Komplexes $[\text{InCl}_4]^- 2\text{TBP}$ extrahiert.

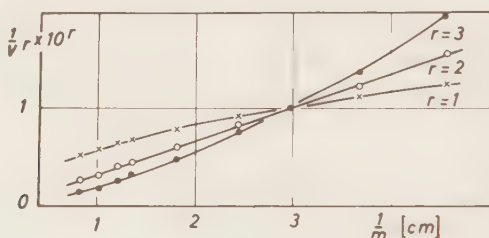


Abb.19 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{In(III)-LiCl-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O/TBP-Isooktan}$. $V_w = V_o = 25$ ml: $0,05\text{M In}_2(\text{SO}_4)_3$, $4\text{M H}_2\text{SO}_4$, $1\text{M LiCl}/0,06 \leq \text{TBP} \leq 0,16\text{M}$ in Isooktan

3.5.5. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Indium(III)-sulfat - Lithiumbromid - Schwefelsäure - Wasser/Tributylphosphat (Cyclohexanon, Isobutylmethylketon)

3.5.5.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n

Zur Bestimmung der Halogenidligandenzahl nach der logarithmischen Methode wurden in der wäßrigen Phase ($V_w = 20$ ml) $0,05$ M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ und 2 M H_2SO_4 vorgelegt und die Bromidkonzentrationen bei der Extraktion mit 20 ml $0,2$ M Tributylphosphat im Bereich von $0,1$ bis $0,5$ M variiert. Die Ketonkonzentrationen mußten dagegen wesentlich höher gewählt werden, um in den Empfindlichkeitsbereich des photometrischen Nachweisverfahrens zu gelangen, und zwar wurde mit je 20 ml 2 M Cyclohexanon bzw. Isobutylmethylketon extrahiert, und die LiBr -Konzentrationen wurden im Bereich von $0,45$ bis 1 M bzw. $0,7$ bis $1,5$ M variiert.

Die Untersuchungsergebnisse sind in den Abb.20 und 22a als logarithmische Funktionen $D_{In} = f(c_{LiBr})$ wiedergegeben. Demnach ergeben sich aus den Geraden die Steigungen 3,8; 3,7 bzw. 4,0 für die Extraktion mit Tributylphosphat, Cyclohexanon bzw. Isobutylmethylketon. Somit wird mit allen drei Solventien der anionische Tetrabromoindat(III)-komplex extrahiert.

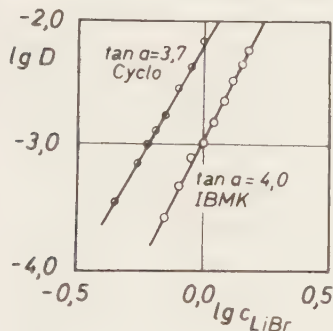


Abb.20 Bestimmung der Bromidligandenzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $In(III)-LiBr-H_2SO_4-H_2O/Cyclohexanon$ oder $IBMK$ in C_6H_6 . $V_w = V_o = 20$ ml: $0,05M In_2(SO_4)_3$, $2M H_2SO_4$, $0,45 \leq LiBr \leq 1,0 M$ ($2M$ Cyclohexanon) oder $0,7 \leq LiBr \leq 1,5M$ ($2M$ IBMK)

Zur Bestätigung der Bromidligandenzahl $n = 4$ wurde in zwei weiteren Versuchsreihen die Methode der kontinuierlichen Variation für die Extraktion mit unverdünntem Tributylphosphat und Cyclohexanon angewendet.

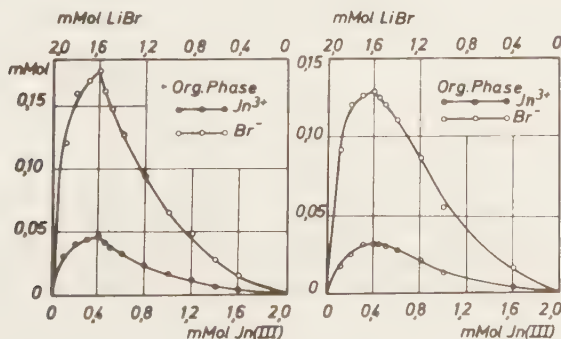


Abb.21 Extraktion von Indiumbromid mit Tributylphosphat (a) bzw. Cyclohexanon (b) in kontinuierlicher Variation

In gegenläufiger Variation wurden (20-v)ml wäßrige, schwach schwefelsaure 0,05 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - und v ml 0,1 M LiBr-Lösung ($\sum c = C = 0,1$ M) zusammengegeben und mit je 20 ml unverdünntem Tributylphosphat und Cyclohexanon extrahiert. In beiden Phasen wurden analytisch die Indium- und Bromidgehalte bestimmt. Unter den gewählten Bedingungen werden weder Indium noch Bromid in störenden Mengen blind extrahiert.

Abb.21 enthält die auf diese Weise gewonnenen JOB-Diagramme. Die Maxima von Indium : Bromid liegen in den Extraktionskurven übereinstimmend beim Molverhältnis $[\text{In}^{3+}] : [\text{Br}^-] = 0,4 : 1,6$.

3.5.5.2. Die Bestimmung der Solvensligandenanzahl r

Zur Bestimmung der Solvensligandenanzahl im System $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - LiBr - H_2SO_4 - H_2O /Tributylphosphat hatte die wäßrige Phase ($V_w=20$ ml) folgende Zusammensetzung: 0,05 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,75 M LiBr und 2 M H_2SO_4 . In der organischen Phase wurde die TBP-Konzentration im Bereich von 0,02 bis 0,045 M variiert und mit Benzol jeweils ein Phasenvolumen von $V_o = 20$ ml eingestellt. Die logarithmische Auftragung (s. Abb.22b) der Verteilungskoeffizienten D gegen die TBP-Konzentration liefert die Gerade mit der Steigung $\tan \alpha = 2,2$. Die von Tributylphosphat extrahierte Verbindung ist somit $[\text{InBr}_4]^- 2\text{TBP}$ und damit analog zusammengesetzt dem im gleichen Solvens vorliegenden Chlorokomplex.

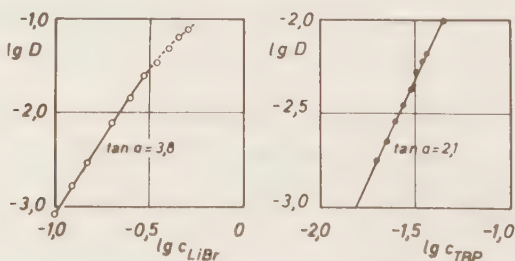


Abb.22 Bestimmung der Bromid- und Solvensligandenanzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $\text{In(III)}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}-\text{C}_6\text{H}_6$. $V_w=V_o=20$ ml:

- 0,05M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 2M H_2SO_4 , $0,1 \leq \text{LiBr} \leq 0,5\text{M}/0,2\text{M}$ TBP in Benzol
- 0,05M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,75M LiBr, 2M $\text{H}_2\text{SO}_4/0,02 \leq \text{TBP} \leq 0,045\text{M}$ in Benzol

3.5.6. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Indium(III)-sulfat - Lithiumjodid - Schwefelsäure - Wasser/Tributylphosphat (Cyclohexanon, Isobutylmethylketon)

3.5.6.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n

Um zu einer Aussage über die Jodidligandenzahl des mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon extrahierten Indium(III)-komplexes zu gelangen, wurden die Geradenmethode nach ASMUS, die logarithmische Methode nach McKAY und die Methode der kontinuierlichen Variation in gegenseitiger Ergänzung der Ergebnisse für die Untersuchungen herangezogen.

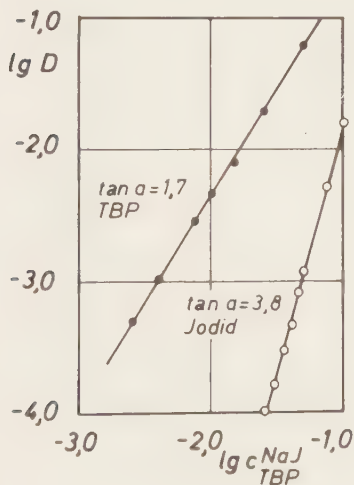


Abb.23 Bestimmung der Jodid- und Solvensligandenzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $\text{In(III)-NaJ-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O/TBP}$.

$V_w = V_o = 20 \text{ ml}$:

a. $0,05 \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$, $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$,
 $0,025 \leq \text{NaJ} \leq 0,1 \text{ M}$ / $0,1 \text{ M TBP}$ in Benzol

b. $0,05 \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,16 \text{ M NaJ}$,
 $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ / $0,005 \leq \text{TBP} \leq 0,05 \text{ M}$
in Benzol

In den ersten drei Meßreihen wurde die Grenzmethode nach McKAY angewendet. Dazu wurden in der wäßrigen Phase ($V_w = 20 \text{ ml}$) $0,05 \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$ und $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ konstant eingestellt und die Jodidkonzentrationen im Bereich von $0,025$ bis $0,1 \text{ M}$ bei der Extraktion mit $20 \text{ ml } 0,1 \text{ M TBP}$ und von $0,1$ bis $0,23 \text{ M}$ bzw. $0,1$ bis $0,35 \text{ M}$ bei der Extraktion mit $20 \text{ ml } 1 \text{ M Cyclohexanon}$ bzw. IBMK sukzessiv gesteigert. Für die organischen Phasen wurde in allen Fällen Benzol als inertes Verdünnungsmittel verwendet. In den Abb.23 und 24a sind die McKAYschen Diagramme mit der logarithmischen Auftragung der Verteilungskoeffizienten D gegen die variierten NaJ -Konzentrationen der wäßrigen Phasen wiedergegeben. Die aus

den Diagrammen resultierenden Geraden besitzen die Steigungen $\tan \alpha = 3,8$ bei der Extraktion mit Tributylphosphat und $\tan \alpha = 3,9$ bei der Extraktion mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon. Da dies einer Jodidligandenanzahl von $n = 4$ entspricht, wird aus jodidhaltiger wäßriger Lösung mit den drei untersuchten Solventien der anionische Tetrajodoindat(III)-komplex extrahiert.

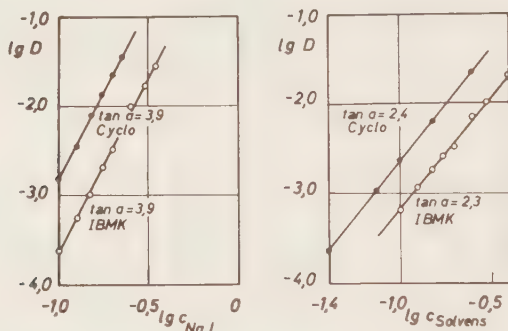


Abb.24 Bestimmung der Jodid- und Solvensliganden-
zahl nach der logarithmischen Methode im Zweipha-
sensystem $In(III)-NaJ-H_2SO_4-H_2O/Cyclohexanon$ und
IBMK. $V_w = V_o = 20$ ml:

- a. $0,05M In_2(SO_4)_3$, $2M H_2SO_4$, $0,1 \leq NaJ \leq 0,23M$
($1M$ Cyclohexanon) oder $0,1 \leq NaJ \leq 0,35M$ ($1M$ IBMK)
- b. $0,05M In_2(SO_4)_3$, $2M H_2SO_4$, $0,79M NaJ/0,05 \leq Cyclo-$
 $hexanon \leq 0,5M$ oder $0,1 \leq IBMK \leq 0,35M$ in Benzol

Zur Bestätigung der Ergebnisse wurden anschließend drei wei-
tere Versuchsreihen ausgeführt, die nach der Geradenmethode
nach ASMUS ausgewertet wurden.

In der ersten Versuchsreihe wurde mit Tributylphosphat extra-
hiiert und in der wäßrigen Phase $0,01 M In_2(SO_4)_3$ in $0,25 M$
 H_2SO_4 konstant vorgegeben und die LiJ -Konzentration im Bereich
von $0,05$ bis $0,09 M$ durch Zugabe von $v = 7$ bis 13 ml einer
 $0,2 M LiJ$ -Lösung kontinuierlich erhöht. Die Phasenvolumina wur-
den mit Wasser auf $V_w = 30$ ml ergänzt und die Extraktionen je-
weils mit 20 ml 2%igem (w/v) TBP in Isooktan ausgeführt. Abb.25
enthält das Diagramm nach ASMUS.

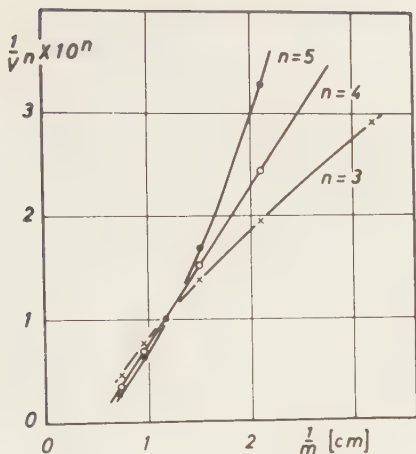


Abb. 25 Bestimmung der Jodidligandenanzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem In(III)-LiJ-H₂SO₄-H₂O/TBP-Isoktan. V_w=30 ml: 0,01M In₂(SO₄)₃, 0,25M H₂SO₄, 0,05 $\leq$ LiJ $\leq$ 0,09M/V_o=20 ml: 2%iges (w/v) TBP in Isoktan

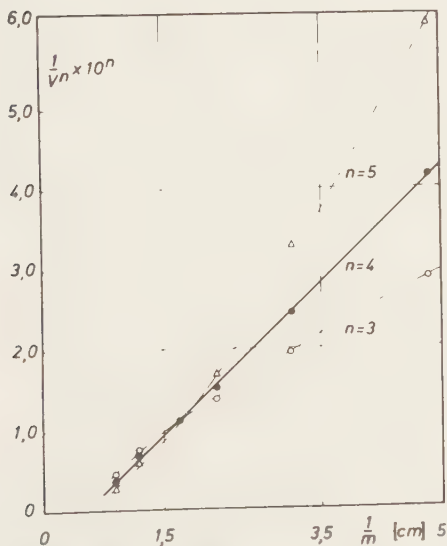


Abb. 26 Bestimmung der Jodidligandenanzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem In(III)-LiJ-H₂SO₄-H₂O/Cyclohexanon-C₆H₆. V_w=30 ml: 0,05M In₂(SO₄)₃, 2,25M H₂SO₄, 0,05 $\leq$ LiJ $\leq$ 0,09M. V_o=20 ml: 0,1M Cyclohexanon in Benzol

Als nächstes Extraktionsmittel wurde Cyclohexanon verwendet. Vorgelegt wurden in der wäßrigen Phase 0,05 M In₂(SO₄)₃ in 2,25 M H₂SO₄ und - von Ansatz zu Ansatz steigend - v = 7 bis 13 ml einer 0,2 M LiJ-Lösung. Mit Wasser wurde jeweils auf ein Volumen von V_w = 30 ml ergänzt und die Extraktion mit je 20 ml 1 M Cyclo-

hexanon in Benzol ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Meßreihe sind in Abb.26 mit der Auftragung $10^n/v^n = f(1/m)$ mit $n = 3$ bis 5 wiedergegeben.

In der dritten Meßreihe wurden die Extraktionen jeweils mit 25 ml 1 M IBMK in Benzol ausgeführt. In der wäßrigen Phase wurden 0,05 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ und 1,0 M H_2SO_4 vorgelegt und $v = 8$ bis 17 ml einer 1,0 M NaJ-Lösung sukzessiv zugegeben und mit Wasser jeweils auf $V_w = 25$ ml aufgefüllt. In Abb.27 ist das Diagramm nach ASMUS mit $n = 3$ bis 5 abgebildet.

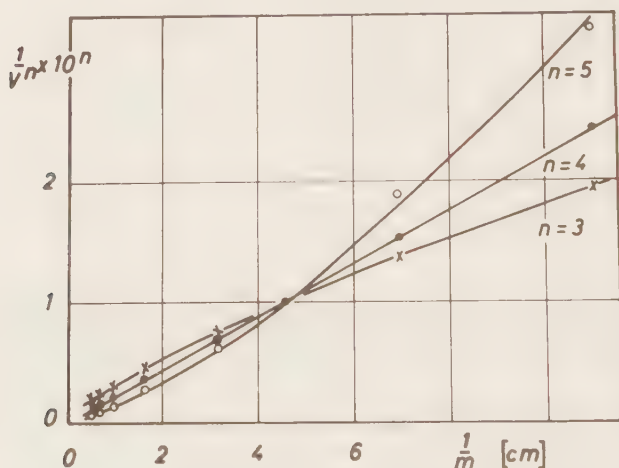


Abb.27 Bestimmung der Jodidligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{In(III)-NaJ-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O/IBMK-C}_6\text{H}_6$. $V_w = V_o = 25$ ml: 0,05M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 1,0M H_2SO_4 , $0,32 \leq \text{NaJ} \leq 0,68\text{M}/1\text{M IBMK in Benzol}$

Die in den Abb.25-27 dargestellten Diagramme nach ASMUS mit den Kurven für wachsende Potenzen v^n zur Bestimmung der Jodidligandenzahlen bei der Extraktion von Indium(III) mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon bestätigen die nach der logarithmischen Methode erhaltenen Ergebnisse, da erwartungsgemäß für alle drei Solventien eine Gerade für den Exponenten $n = 4$ resultiert.

Zu gleichen Ergebnissen für die Halogenidligandenzahl n der extrahierten Indium(III)-komplexe aus jodidhaltiger wäßriger Lösung führten auch die Untersuchungen nach der Methode von JOB und OSTROMISSELSKY.

Entsprechend dem Prinzip der kontinuierlichen Variation wurden in der wäßrigen Phase (20-v)ml wäßrige, schwach schwefelsaure 0,05 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - und v ml 0,1 M LiJ-Lösungen ($\sum c = C = 0,1\text{M}$) zusammengegeben und mit 20 ml unverdünntem Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon extrahiert. Nach der Verteilung wurden jeweils in der organischen Phase die Indium- und Jodidgehalte bestimmt und die unter diesen Bedingungen erfolgenden schwachen Blindextraktionen von Lithiumjodid in Abzug gebracht.

In den Abb.28 und 29 sind die auf diese Weise erhaltenen Extraktionskurven im JOB-Diagramm dargestellt. Die Maxima der Extraktionskurven liegen für die Indium(III)- und Jodidionen eindeutig und übereinstimmend bei dem in der wäßrigen Phase vorgegebenen Molverhältnis $[\text{In}^{3+}] : [\text{J}^-] = 0,4 : 1,6$. Damit ist der durch Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon extrahierten Verbindung eindeutig die Zusammensetzung $[\text{InJ}_4]^-$ zuzuschreiben.

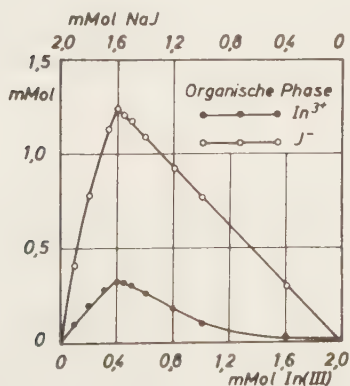


Abb.28 Extraktion von Indiumjodid mit Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation

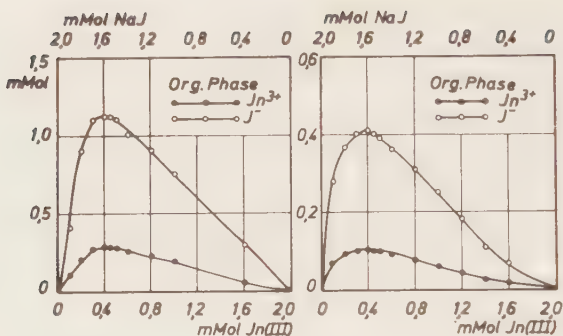


Abb.29 Extraktion von Indiumjodid mit Cyclohexanon (a) bzw. Isobutylmethylketon (b) in kontinuierlicher Variation

In einem abschließenden Versuch sollte noch einmal nach der Methode der kontinuierlichen Variation der Beweis erbracht werden, daß bei der Extraktion mit Tributylphosphat Indium aus jodidhaltiger wäßriger Lösung mit vier Jodidionen koordiniert ist. Dabei sollte aber nicht wie in sonst üblicher Weise von gleichmolaren Indium(III)- und Natriumjodidlösungen ausgegangen werden, sondern es sollten, um das Maximum der JOB-Kurve beim Verhältnis $[\text{In}^{3+}] : [\text{J}^-] = 1 : 1$ zu erhalten, 0,1 M Lösungen von InJ_3 und NaJ kontinuierlich variiert werden. Betrachtet man dabei das Indium(III)-jodid als eine in wäßriger Lösung undissoziierte Molekel, so kann die Reaktionsgleichung in folgender Weise formuliert werden



Die Verteilungen wurden unter den sonst üblichen Versuchsbedingungen ausgeführt, wobei die Volumina der wäßrigen und organischen Phasen je 20 ml betrugen. Extrahiert wurde mit unverdünntem Tributylphosphat.

Die Versuchsergebnisse, die in Abb.30 und Tab.3 aufgeführt sind, zeigen aber, daß die Methode der kontinuierlichen Variation in diesem System nicht in dieser Form angewendet werden darf, da die Voraussetzungen für die Anwendung der Methode nicht einge-

halten wurden. Bei der oben beschriebenen Versuchsausführung blieben zwar das Gesamtvolumen und die molare Gesamtkonzentration konstant, nicht aber die Summe der Ionenkonzentrationen, denn das Indium(III)-jodid kann in wässriger Lösung offensichtlich nicht als undissoziierte Molekel betrachtet werden. Dadurch werden mit jeder Zugabe der InJ_3 -Lösung zwangsläufig auch steigende Mengen Jodid hinzugefügt, die ein stetiges Ansteigen der Indiumextraktion zur Folge haben.

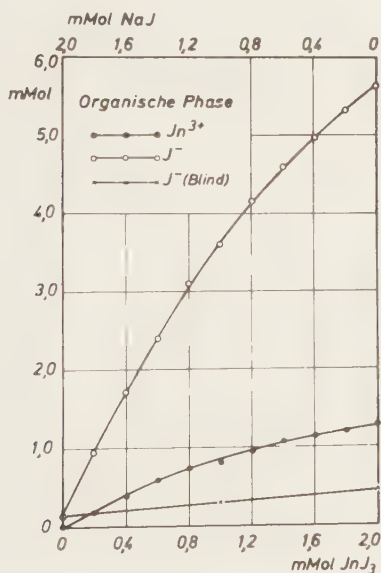
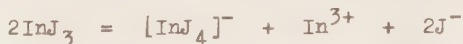


Abb. 30 Extraktion von In^{3+} und J^- mit Tributylphosphat bei kontinuierlicher Variation von InJ_3 und NaJ in der wässrigen Phase. Zusammensetzung der organischen Phase.

In der vorletzten Spalte der Tab. 3 ist für jeden Meßpunkt das nach der Verteilung in der organischen Phase vorliegende molare Verhältnis von Indium zu Jodid gebildet worden, ohne daß dabei die Blindextraktion von Jodid berücksichtigt wurde. Das Verhältnis $[\text{In}^{3+}]_0 : [\text{J}^-]_0$ beträgt dabei im Mittel 1 : 4,4. Berücksichtigt man dagegen die gemessene Blindextraktion von Jodid (s. Abb. 30) so erhält man durch Korrektur (s. Tab. 3) für das Verhältnis $[\text{In}^{3+}]_0 : [\text{J}^-]_0$ einen durchschnittlichen Wert von 1 : 3,9.

In Versuch Nr.11 (s.Tab.3) wurden nur 2/3 der vorgegebenen Indiummenge extrahiert, während 1/3 in der wäßrigen Phase zurückblieb. Dieses Ergebnis entspricht aber völlig den Bedingungen maximaler Extraktion, da für die Reaktion



nur 2/3 der vorgegebenen InJ_3 -Konzentration benötigt werden und somit zwangsläufig 1/3 der vorgegebenen Indiummenge in der wäßrigen Phase zurückbleiben muß.

Versuch Nr.	$[\text{In}^{3+}]_w [\text{J}^-]_w$		$[\text{In}^{3+}]_o [\text{J}^-]_o$		$[\text{In}^{3+}]_o : [\text{J}^-]_o$	
	mMol	mMol	mMol	mMol	gefunden	korrigiert
1	0,00	2,00	0,00	0,15	-	-
2	0,20	1,80	0,20	0,94	1:4,7	1:3,8
3	0,40	1,60	0,40	1,72	1:4,3	1:3,8
4	0,60	1,40	0,59	2,40	1:4,1	1:3,7
5	0,80	1,20	0,74	3,10	1:4,2	1:3,8
6	1,00	1,00	0,80	3,60	1:4,5	1:4,1
7	1,20	0,80	0,95	4,15	1:4,4	1:4,0
8	1,40	0,60	1,08	4,60	1:4,3	1:3,9
9	1,60	0,40	1,14	4,98	1:4,4	1:4,0
10	1,80	0,20	1,20	5,33	1:4,4	1:4,1
11	2,00	0,00	1,30	5,65	1:4,0	1:4,1
12	-	6,00	-	0,45	-	-

Tab.3 Extraktion von In^{3+} und J^- mit Tributylphosphat bei kontinuierlicher Variation von InJ_3 und NaJ in der wäßrigen Phase

3.5.6.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r

Zur Bestimmung der bei der Extraktion von $[\text{InJ}_4]^-$ mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon sich bildende Solvenskoordination wurden in systematischer Folge die Methoden nach MCKAY und ASMUS und im Fall der Tributylphosphatextraktion auch die Methode der kontinuierlichen Variation angewendet.

In den Versuchsreihen, die nach der logarithmischen Methode ausgewertet wurden, hatten die wäßrigen Phasen folgende Zusammensetzungen: 0,05 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 2 M H_2SO_4 und bei der TBP-Extrak-

tion 0,16 M NaJ, während bei den Extraktionen mit Cyclohexanon und IBMK die NaJ-Konzentration wesentlich höher auf 0,79 M eingestellt wurde. Die Solvenskonzentrationen wurden in den Bereichen von 0,005 bis 0,05 M bei der Extraktion mit TBP und von 0,05 bis 0,5 M bzw. von 0,1 bis 0,35 M bei der Extraktion mit Cyclohexanon bzw. IBMK variiert. In allen Versuchen betrugen die Phasenvolumina $V_w = V_o = 20$ ml. Als inertes Verdünnungsmittel diente Benzol. Die logarithmische Auftragung der Verteilungskoeffizienten D gegen die variierten Solvenskonzentrationen ist in den Abb. 23 und 24b wiedergegeben. Die Steigungen der erhaltenen Geraden betragen 1,7 beim TBP, 2,4 beim Cyclohexanon und 2,3 beim IBMK, entsprechend einer Solvensliganden-zahl von $r = 2$ für die drei verwendeten Solventien.

Diese Ergebnisse konnten mit Hilfe der Geradenmethode nach ASMUS bestätigt werden, indem folgende drei LeBreihen angesetzt und ausgewertet wurden:

In der ersten Meßreihe wurde die Tributylphosphatkonzentration variiert. Bei konstanter Zusammensetzung der wäßrigen Phase ($V_w = 30$ ml) mit 0,01 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,1 M LiJ und 0,25 M H_2SO_4 wurden in der organischen Phase, von Ansatz zu Ansatz steigend, $v = 8$ bis 18 ml einer 1%igen (w/v) TBP-Lösung in Isooktan hinzugegeben, mit Isooktan jeweils auf $V_o = 20$ ml aufgefüllt und anschließend extrahiert. Abb. 31 enthält das Diagramm nach ASMUS mit $r = 1$ bis 3.

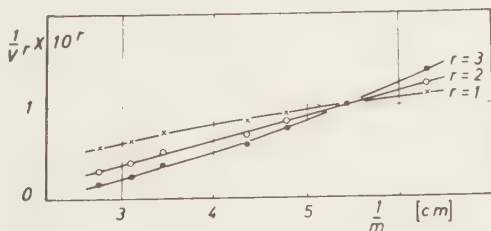


Abb. 31 Bestimmung der Solvensligandenanzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{In(III)-LiJ-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O/TBP-Isooktan}$. $V_w = 30$ ml: 0,02M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,1M LiJ, 0,25M H_2SO_4 . $V_o = 20$ ml: $0,016 \leq \text{TBP} \leq 0,034$ M in Isooktan

Als nächstes Extraktionsmittel wurde Cyclohexanon verwendet. In dieser Versuchsreihe enthielt die wäßrige Phase ($V_w = 30$ ml) $0,05$ M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,8$ M LiJ und $0,2$ M H_2SO_4 . In der organischen Phase wurde die Cyclohexanonkonzentration im Bereich von $0,32$ bis $0,8$ M durch Zugabe von $v = 8$ bis 20 ml einer 1 M Cyclohexanonlösung in Benzol variiert, mit Benzol jeweils auf $V_o = 20$ ml ergänzt und die Verteilung ausgeführt. In Abb.32 sind die Ergebnisse im Diagramm nach ASMUS für $r = 1$ bis 3 wiedergegeben.

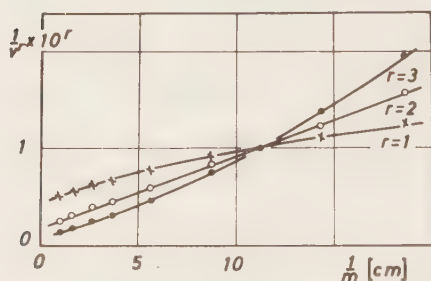


Abb.32 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{In(III)-LiJ-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O/Cyclohexanon-C}_6\text{H}_6$. $V_w = 30$ ml: $0,05$ M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,8$ M LiJ , $0,2$ M H_2SO_4 . $V_o = 20$ ml: $0,32 \leq \text{Cyclohexanon} \leq 0,8$ M in Benzol

In der letzten Meßreihe wurden die Extraktionen unter Variation der IBMK-Konzentration ausgeführt. Die konstante Zusammensetzung der wäßrigen Phase betrug $0,05$ M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $1,6$ M NaJ und $1,0$ M H_2SO_4 bei einem Phasenvolumen von $V_w = 25$ ml. In der organischen Phase wurden von einer $0,5$ M IBMK-Lösung in Benzol sukzessiv $v = 7$ bis 20 ml zugegeben, die Phasenvolumina jeweils mit Benzol auf $V_o = 25$ ml ergänzt und die Verteilungen ausgeführt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Abb.33 als Diagramm nach ASMUS mit $r = 1$ bis 3 wiedergegeben.

Die Abb.31 bis 33 mit den Diagrammen $10^r/v^r = f(1/m)$ zeigen, daß sich für $r = 2$ bei allen drei Solventien eine Gerade ergibt. In Übereinstimmung mit den nach der Grenzmethode nach McKAY erhaltenen Ergebnissen sind in den durch Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon extrahierten Tetraiodoindat(III)-komplexen zwei Solvensmolekeln koordinativ gebunden.

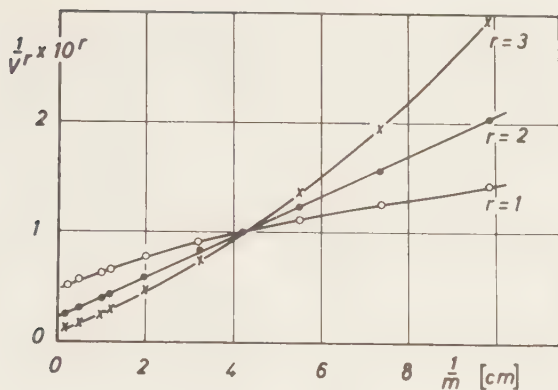


Abb.33 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{In(III)-NaJ-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O/IBMK-C}_6\text{H}_6$. $V_w=V_o=25$ ml: $0,05\text{M In}_2(\text{SO}_4)_3$, $1,6\text{M NaJ}$, $2,0\text{M H}_2\text{SO}_4/0,16 \leq \text{IBMK} \leq 0,40\text{M}$ in Benzol

Für die Extraktion mit Tributylphosphat bietet sich in diesem System die Möglichkeit, auch die Methode der kontinuierlichen Variation zur Aufklärung der Solvensligandenzahl heranzuziehen, da genügend hohe Verteilungskoeffizienten erreicht werden, um mit photometrischen Meßverfahren den Indiumgehalt der organischen Phase im Verlauf der kontinuierlichen Variation jeweils erfassen und bestimmen zu können, auch wenn die Extraktion nur mit $0,1\text{ M TBP}$ -Lösungen ausgeführt werden.

Infolgedessen wurden in einer ersten Meßreihe $0,1\text{ M TBP}$ -Lösungen in Isooktan gegen $0,05\text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen gegenläufig variiert und die Lithiumjodidkonzentrationen in der wäßrigen Phase konstant auf $0,4\text{ M}$ gehalten. In einer zweiten Meßreihe wurden $0,1\text{ M LiJ}$ - und TBP -Lösungen gegenläufig variiert und die Indiumkonzentrationen konstant auf $0,25\text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$ eingestellt. Nach der Verteilung wurde jeweils zu aliquoten Teilen der organischen Phase 1 ml einer 1% igen Oxinlösung in Chloroform hinzugesetzt, mit Aceton auf 25 ml aufgefüllt und die Extinktion bei 405 nm gemessen. Anschließend wurden die so erhaltenen Extinktionswerte $\lg I_o/I$ gegen die Ausgangskonzentrationen der Phasen im Diagramm aufgetragen. Die Maxima der Extraktionskurven liegen bei den

Molverhältnissen $[\text{In}^{3+}] : [\text{TBP}] = 1 : 2$ und $[\text{J}^-] : [\text{TBP}] = 1,9 : 1$. Somit zeigt auch dieses Verfahren in Übereinstimmung mit den obigen Ergebnissen die Extraktion des anionischen Komplexes $[\text{InJ}_4]^- 2\text{TBP}$ an.

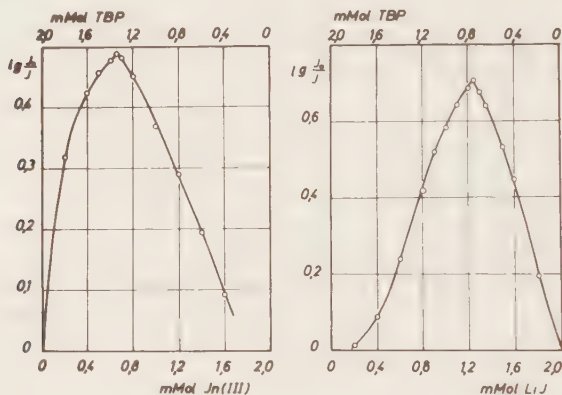


Abb.34 a. Indium und Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation bei konstantem LiJ-Gehalt der wäßrigen Phase (0,4M). Extinktion des Indium-8-hydroxychinolates (405 nm)

b. Jodid und Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation bei konstantem Indiumgehalt der wäßrigen Phase (0,25M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$). Extinktion des Indium-8-hydroxychinolates (405 nm)

3.5.7. Untersuchungen zur Bestimmung der Thiocyanat- und Solvensligandenanzahl im Zweiphasensystem Indium(III)-sulfat - Ammoniumthiocyanat - Wasser/Tributylphosphat

3.5.7.1. Die Bestimmung der Thiocyanatligandenanzahl n

In der bereits zitierten Arbeit von BOCK [10] über die Komplexbildung einiger Metalle bei der Ätherextraktion aus thiocyanathaltigen wäßrigen Lösungen finden sich auch Angaben zum Extraktionsverhalten des Indiums. Durch Analyse der Ätherphase fand er in Analogie zum Gallium auch beim Indium zwei Komplexe, und zwar den neutralen $\text{In}(\text{SCN})_3$ - und den anionischen $[\text{In}(\text{SCN})_4]^-$ -Komplex.

Da ebenfalls beim Tributylphosphat, das über eine wesentlich höhere Donatorstärke verfügt als der Diäthyläther, mit der Bildung zweier Komplexe gerechnet werden kann, soll die Geradenmethode nach ASMUS sowohl bei einem Verhältnis von Indium : Thiocyanat $\leq 1 : 3$ als auch im Bereich $\gg 1 : 3$ angewendet werden.

In der ersten Meßreihe wurde bei einer konstanten Indium(III)-konzentration von $0,005 \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$ in $0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ die NH_4SCN -Konzentration in der wäßrigen Phase im Bereich von $0,004$ bis $0,009 \text{ M}$ variiert, indem von Ansatz zu Ansatz steigend $v = 8$ bis 18 ml einer $0,01 \text{ M NH}_4\text{SCN}$ -Lösung zugesetzt wurden. Mit Wasser wurde jeweils auf ein Volumen von $V_w = 20 \text{ ml}$ aufgefüllt. Die Extraktion erfolgte mit $V_o = 20 \text{ ml}$ $0,1 \text{ M TBP}$ in Isooktan. Abb.35 enthält die Auftragung $10^{n/v} / v^n = f(1/m)$ mit $n = 2$ bis 4 . Eine Gerade resultiert für $n = 3$. In dem untersuchten Konzentrationsbereich wird das neutrale Indium(III)-thiocyanat durch Tributylphosphat extrahiert.

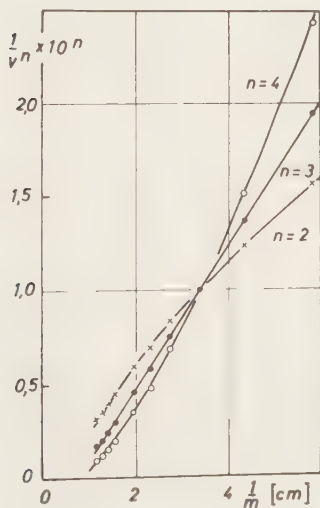


Abb.35 Bestimmung der Thiocyanatligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{In(III)-NH}_4\text{SCN-H}_2\text{O/TBP-Isooktan}$. $V_w = V_o = 20 \text{ ml}$: $0,005 \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,005 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0,004 \leq \text{NH}_4\text{SCN} \leq 0,009 \text{ M}$, $0,1 \text{ M TBP}$ in Isooktan

In der zweiten Meßreihe wurden wesentlich höhere Thiocyanatkonzentrationen eingestellt. Bei gleicher Indium(III)-sulfatkonzentration ($0,005 \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$) wurde die NH_4SCN -Konzentration in der wäßrigen Phase im Bereich von $0,035 - 0,0675 \text{ M}$ variiert, in-

dem von einer 0,1 M NH_4SCN -Lösung $v = 7$ bis 13,5 ml hinzugefügt wurden und das Volumen mit Wasser auf $V_w = 20$ ml ergänzt wurde. Extrahiert wurde mit 20 ml einer 1%igen (w/v) TBP-Lösung in Isooktan. Abb.36 enthält das ASMUS-Diagramm für $n = 3$ bis 5. Da für $n = 4$ eine Gerade resultiert, wird in dem Konzentrationsbereich, in dem das Indium im Unterschub zum Thiocyanat vorhanden ist, der geladene Komplex $[\text{In}(\text{SCN})_4]^-$ durch Tributylphosphat extrahiert.

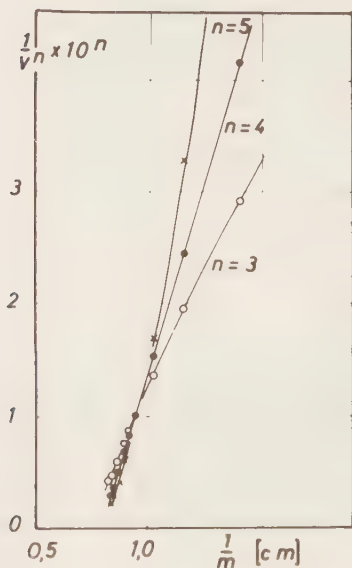


Abb.36 Bestimmung der Thiocyanatligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{In(III)}-\text{NH}_4\text{SCN}-\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}-\text{Isooktan}$.

$V_w = V_o = 20$ ml: 0,005M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$,
 0,005M H_2SO_4 , 0,035 $\leq \text{NH}_4\text{SCN} \leq$
 0,0675M/1%iges (w/v) TBP in
 Isooktan

Zur Bestätigung der nach der Geradenmethode gefundenen Werte, soll nun in diesem Zweiphasensystem die konduktometrische Verteilungstitration angewendet werden. Dazu wurden in ein 50 ml-Zentrifugenglas 5 ml 0,05 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung in 0,005 M H_2SO_4 vorgelegt, mit 15 ml unverdünntem Tributylphosphat überschichtet und - wie in 3.4.3.1. angegeben - mit 0,1 M NH_4SCN -Lösung titriert. Nach erfolgter Durchmischung und Phasentrennung wurde jeweils die Leitfähigkeit mit der Philips Meßbrücke GM 4249 und einer geeichten Tauchzelle ($F = 0,77$) gemessen. Abb.37 enthält die Titrationskurve, die einen deutlichen Knickpunkt beim Ver-

hältnis $[\text{In}] : [\text{SCN}] = 1 : 3$ und einen schwächer ausgeprägten beim Verhältnis $1 : 4$ aufweist. Somit lassen die Ergebnisse der konduktometrischen Verteilungstitration ebenfalls die Bildung des anionischen Tetrathiocyanatoindat(III)-komplexes neben dem neutralen Indium(III)-thiocyanat erkennen.

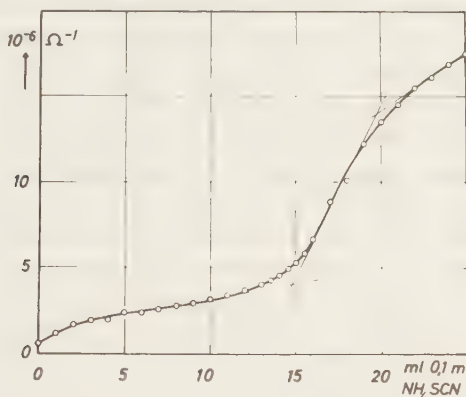


Abb.37 Konduktometrische Verteilungstitration von In(III) mit SCN^- in Tributylphosphat. Vorgelegt: 5 ml 0,05M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 15 ml unverdünntes TBP

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde nun der Versuch unternommen, auch mit Hilfe der Methode der kontinuierlichen Variation die beiden durch Tributylphosphat extrahierten Komplexe nachzuweisen und zu identifizieren.

Unter bestimmten Bedingungen gestattet nämlich auch die Methode der kontinuierlichen Variation, die Existenz zweier Extraktionsmechanismen nachzuweisen. In solchen Fällen nämlich, in denen die Maxima der Extraktionskurven von Metallion (M) und Ligand (L) an verschiedenen Stellen auf der Abszisse liegen, kann die Existenz eines weiteren Extraktionsmechanismus angenommen werden [60], so daß in dem Bereich des Ammoniumthiocyanatüberschusses der anionische $[\text{In}(\text{SCN})_4]^-$ -Komplex und bei unterschüssigen Thiocyanatkonzentrationen das neutrale $\text{In}(\text{SCN})_3$ extrahiert wird.

Beide Konzentrationsgrenzgebiete werden im Verlauf der kontinuierlichen Variation durchschritten, so daß infolge der gegenläufigen Konzentrationsänderung der Reaktionspartner die durch

das Massenwirkungsgesetz beschriebene Gleichung



mit abnehmender Thiocyanat- und zunehmender Indium(III)-konzentration vom anionischen $[\text{In}(\text{SCN})_4]^-$ zum neutralen $\text{In}(\text{SCN})_3$ -Komplex verschoben wird. Dieser Gleichgewichtsverschiebung kann zusätzliche Hilfe geleistet werden, indem die Aktivität des organischen Solvens verstärkt oder vermindert wird. Durch den koordinativen Eingriff des Tributylphosphates in die Verteilungsreaktion tritt es nämlich auch als Reaktionspartner in Erscheinung. Bietet man somit der Verteilungsreaktion stark konzentrierte Solventien an (unverdünntes oder 1 M TBP), so kann damit gerechnet werden, daß ein anionischer Ligand durch das Tributyl-

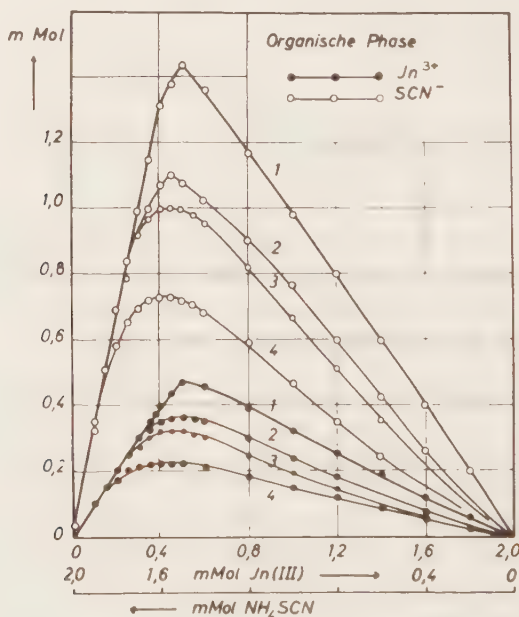


Abb.38 Extraktion von Indiumthiocyanat in kontinuierlicher Variation mit 1M (1); 0,2M (2); 0,15M (3) und 0,1M (4) Tributylphosphat in Isooktan

phosphat verdrängt wird und statt des einbasischen Komplexes nun der neutrale extrahiert wird.

In den sich anschließenden Versuchen wurden 0,1 M Indium(III)- und NH_4SCN -Lösungen gegenläufig variiert und die Extraktionen mit vier verschiedenen TBP-Konzentrationen ausgeführt, nämlich 1 M; 0,2 M; 0,15 M und 0,1 M TBP. In Abb.38 sind die auf diese Weise erhaltenen Extraktionskurven im JOB-Diagramm dargestellt. Deutlich ist daraus der Übergang der Maxima in den Extraktionskurven vom Verhältnis $[\text{In}] : [\text{SCN}] = 1 : 3$ (Kurve 1) zum Verhältnis $[\text{In}] : [\text{SCN}] = 1 : 4$ (Kurve 4) zu erkennen. Dazwischen liegt das Übergangsgebiet (Kurven 2 und 3), in dem die Maxima der Extraktionskurven für die Indium(III)- und Thiocyanationen an verschiedenen Stellen liegen. Diese Diskrepanz kommt dadurch zustande, daß im Bereich kleiner Indiumgehalte das Indium als Tetrathiocyanatoindat(III) extrahiert wird, und zwar bis zum Molverhältnis 1 : 4. Von da an reichen dann die Thiocyanatkonzentrationen nicht mehr aus, um den anionischen Komplex ausbilden zu können, so daß nun der neutrale Komplex mit dem Molverhältnis 1 : 3 immer stärker und schließlich überwiegend extrahiert wird.

Durch die obige Extraktion von Indiumthiocyanat mit Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation konnte der aktive Eingriff des organischen Solvens in eindrucksvoller Weise gezeigt werden. In Abhängigkeit von den verwendeten TBP-Konzentrationen

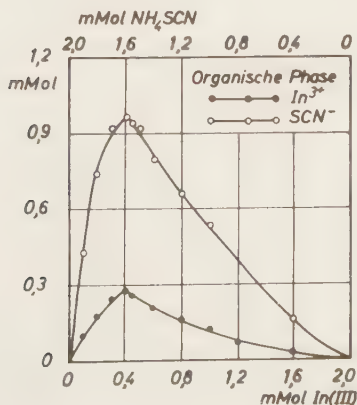


Abb.39 Extraktion von Indiumthiocyanat mit unverdünntem Isobutylmethylketon in kontinuierlicher Variation

reicht mit abnehmender Solvenskonzentration schließlich die Extraktionskraft nicht mehr aus, um den neutralen $\text{In}(\text{SCN})_3$ -Komplex zu extrahieren, so daß nun weniger anorganische Liganden verdrängt werden und der anionische $[\text{In}(\text{SCN})_4]^-$ -Komplex überwiegend extrahiert wird. Da das Tributylphosphat ein Extraktionsmittel mit hoher Donatorstärke darstellt, müßte demzufolge bei Verwendung eines wesentlich weniger aktiven organischen Solvens die Extraktion des neutralen Komplexes auch bei Anwendung unverdünnter Lösungen nicht ermöglicht werden, so daß ausschließlich der anionische Komplex extrahiert wird.

Diese Überlegungen entsprechen den Versuchsergebnissen bei der Extraktion von Indiumthiocyanat in kontinuierlicher Variation mit unverdünntem Isobutylmethylketon, daß ein wesentlich schwächeres Extraktionsmittel darstellt als Tributylphosphat. Aus dem JOB-Diagramm (s. Abb. 39) geht eindeutig hervor, daß sich mit diesem Solvens ausschließlich der anionische $[\text{In}(\text{SCN})_4]^-$ -Komplex extrahieren läßt.

3.5.7.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r

Ähnlich wie bei der Bestimmung der Thiocyanatligandenzahl müssen auch zur Bestimmung der Solvensligandenzahl zwei Systeme mit wesentlich voneinander verschiedenen Thiocyanatkonzentrationen untersucht werden.

In der ersten Meßreihe ($V_w = V_o = 20$ ml) wurde bei einer konstanten Indiumkonzentration von $0,005$ M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ in $0,005$ M H_2SO_4 und einer konstanten NH_4SCN -Konzentration von $0,01$ M die TBP-Konzentration in der organischen Phase im Bereich von $0,08$ bis $0,2$ M variiert, indem - von Ansatz zu Ansatz steigend - 8 bis 20 ml einer $0,2$ M TBP-Lösung in Isooktan hinzugesetzt wurden. Die Phasenvolumina wurden mit Isooktan auf $V_o = 20$ ml ergänzt. In Abb. 40 ist das ASMUS-Diagramm für $r = 2$ bis 4 wiedergegeben. Für $r = 3$ resultiert eine Gerade. Somit sind an der neutralen Indium(III)-thiocyanatmolekel drei Tributylphosphatmolekeln koordinativ gebunden.

Die Extraktionen der zweiten Meßreihe wurden bei einer 200fach höheren Ammoniumthiocyanatkonzentration ausgeführt. Bei gleicher Indium(III)-sulfatkonzentration der wäßrigen Phase ($0,005$ M

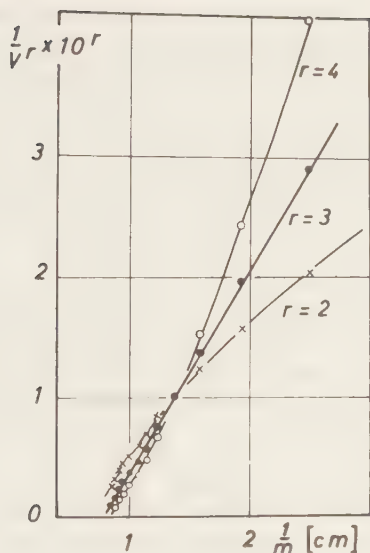


Abb.40 Bestimmung der Solvensligandenanzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{In(III)-NH}_4\text{SCN-H}_2\text{O/TBP-Isooktan}$. $V_w = V_o = 20$ ml: $0,005\text{M In}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,01\text{M NH}_4\text{SCN}$, $0,005\text{M H}_2\text{SO}_4/0,08 \leq \text{TBP} \leq 0,2\text{M}$ in i-Oktan

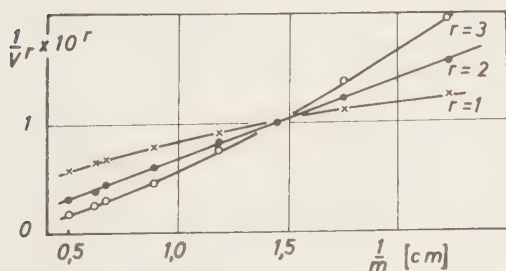


Abb.41 Bestimmung der Solvensligandenanzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{In(III)-NH}_4\text{SCN-H}_2\text{O/TBP-Isooktan}$. $V_w = V_o = 20$ ml: $0,005\text{M In}_2(\text{SO}_4)_3$, $2,2\text{M NH}_4\text{SCN}$, $0,005\text{M H}_2\text{SO}_4/0,014 \leq \text{TBP} \leq 0,034\text{M}$ in i-Oktan

in 0,005 M H_2SO_4) wurden 2,2 M NH_4SCN vorgelegt, und bei einem Phasenvolumen von $V_w = V_o = 20$ ml wurden in der organischen Phase $v = 8$ bis 18 ml einer 1%igen (w/v) TBP-Lösung mit Isooktan auf 20 ml aufgefüllt und anschließend die Verteilungen ausgeführt. Abb.41 enthält das ASMUS-Diagramm für $r = 1$ bis 3. Eine Gerade resultiert für $r = 2$. Damit wird bei höheren Thiocyanatkonzentrationen der anionische Komplex $[\text{In}(\text{SCN})_4]^-2\text{TBP}$ zum überwiegenden Teil extrahiert.

3.5.8. Zusammenstellung der Komplexdaten extrahierter Indium(III)-verbindungen

Wie in 2.3.4. und 3.4.6. ausgeführt wurde, kann die heterogene Bildungskonstante K_D sowohl aus den Messungen der logarithmischen Methode wie auch aus den Meßwerten der Geradenmethode berechnet werden.

In der nachfolgenden Tab.4 sind die errechneten K_D -Werte der bestimmten Indium(III)-komplexe tabellarisch aufgeführt, wobei neben der Angabe der benutzten Methoden auch die betreffenden Säurekonzentrationen der wäßrigen Phasen aufgeführt sind.

Extrahierte Verbindung	Gleichgewichtskonstante aus		$[\text{H}_2\text{SO}_4]_w$ Mol/l	Methode
	Halogenidligandenzahl	Solvensligandenzahl		
$[\text{InCl}_4]^-2\text{TBP}$	1,4	$3,2 \times 10^{-2}$	2,0	a
$[\text{InBr}_4]^-2\text{TBP}$	$2,5 \times 10^1$	$3,0 \times 10^1$	2,0	a
$[\text{InBr}_4]^-x\text{Cyclo}$	$3,2 \times 10^{-3}$		2,0	a
$[\text{InBr}_4]^-x\text{IBMK}$	$5,4 \times 10^{-4}$		2,0	a
$[\text{InJ}_4]^-2\text{TBP}$	$7,9 \times 10^3$	$8,9 \times 10^3$	2,0	a
$[\text{InJ}_4]^-2\text{Cyclo}$	9,5	1,6	2,0	a
$[\text{InJ}_4]^-2\text{IBMK}$	1,6	$4,4 \times 10^{-1}$	2,0	a
$\text{In}(\text{SCN})_3\text{TBP}$	$8,4 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$	0,005	b
$[\text{In}(\text{SCN})_4]^-2\text{TBP}$	$5,2 \times 10^1$	$5,8 \times 10^{-3}$	0,005	b

(a) logarithmische Methode (b) Geradenmethode

Tab.4 Komplexdaten extrahierter Indium(III)-verbindungen

3.6. Das Extraktionsverhalten von Thallium(III) bei der Verteilung zwischen wäßriger Phase und organischen Solventien

3.6.1. Literaturübersicht

Auf die Möglichkeit, Thallium(III) aus stark salzsaurer Lösung mit Äther zu extrahieren, machten zuerst NOYES et al. [95] aufmerksam. Sie benutzten die Ätherextraktion von Thallium(III) als Hilfsmittel bei der qualitativen Analyse.

MILLER [86] sowie BOCK et al. [11] untersuchten dann später die Extrahierbarkeit von Thallium(III) aus bromidhaltiger Lösung in Abhängigkeit von der Bromwasserstoffsäure-Konzentration. Analoge Untersuchungen wurden auch von IRVING und ROSSOTTI [50] ausgeführt, die ebenfalls Thallium(III) durch Ausäthern aus jodidhaltiger saurer Lösung von anderen Elementen trennen konnten. In neuerer Zeit wurde von KUZIN et al. [75] und von ALIMARIN et al. [1] auch das Tributylphosphat zur Extraktion von Thallium(III) aus chloridhaltiger schwefelsaurer Lösung benutzt, wobei ALIMARIN et al. auch auf die Möglichkeit verweisen, Thallium(III) aus fast neutraler aber stark chloridhaltiger Lösung vollständig extrahieren zu können. Neben der Extraktion mit Tributylphosphat benutzten ISHIMORI et al. [57,58] auch Tributylphosphinoxid und Isobutylmethylketon zur Extraktion von Thallium(III) aus salzsaurer Lösung.

Angaben zum Aufbau der extrahierten Verbindung finden sich in den oben erwähnten Arbeiten nur bei BOCK et al. [11]. Durch Analyse des Ätherextraktes wird das Verhältnis Metall : Bromid wie 1 : 4 bestimmt. HORROCKS und VOIGT [47] analysieren den Ätherextrakt ebenfalls und erhalten bei der Extraktion aus chloridhaltiger Lösung ein Verhältnis von Thallium : Chlorid wie 1 : 4. JACKWERTH [60] findet ebenfalls bei der Extraktion aus bromid- bzw. jodidhaltiger Lösung bei der Extraktion mit Tributylphosphat bzw. Cyclohexanon mit Hilfe der konduktometrischen Verteilungstitration den einbasischen Tetrahalogenothallat(III)-komplex in der organischen Phase. ZOLOTOV et al. [142] verwenden in ihren Untersuchungen die verschieden substituierten Äther und machen neben der Möglichkeit, die organische Phase zu analysieren, auch von der Deutung der IR- und UV-Spektren Gebrauch. In allen Fällen wird nach ihren Untersuchungen der

anionische Tetrachlorothallat(III)-komplex extrahiert. DEL WAULLE [18] vermutet an Hand von RAMAN-Spektren einen tetraedrischen $[\text{TlBr}_4]^-$ -Komplex in alkoholischer Lösung.

Aussagen über die Solvensligandenzahl werden in der Arbeit von VENKATESWARLU und CHARAN DAS [131] gemacht. Sie benutzten die logarithmische Methode nach McKAY bei der Extraktion von Thallium(III)-chlorid in hochkonzentrierten wäßrigen Ausgangslösungen (1 - 10 M HCl) und geben als extrahierten Komplex die Verbindung $[\text{TlCl}_4]^- 3\text{TBP}$ an.

Eine weitere Angabe zur Solvensligandenzahl bei der Verteilung zwischen chloridhaltiger wäßriger Lösung und Tributylphosphat findet sich in der Arbeit von KUZIN und CHUCHALIN [76]. In Kombination der Ergebnisse aus der Analyse der organischen Phase und der logarithmischen Methode erhalten sie für den extrahierten Komplex die Verbindung $\text{TlCl}_3 2\text{TBP}$.

SPECKER und PAPPERT [97,124] benutzen in ihren Untersuchungen ebenfalls die McKAYSche Methode und identifizieren bei der Extraktion mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon je nach der Ausgangskonzentration der wäßrigen Phase zwei verschiedene Komplexe im organischen Extrakt. Thallium(III)-halogenide (Chlorid, Bromid, Jodid) werden entweder als TlHal_3 mit einer Solvensmolekel oder bei überschüssigen Halogenidionen als Tetrahalogenothallat(III) mit drei Solvensmolekeln extrahiert.

WIBERG et al. [137] stellten auf präparativem Weg den anionischen Komplex $\text{H}[\text{TlCl}_4] 2\text{Diäthyläther}$ her und bestimmten durch Analyse die Komplexzusammensetzung in diesen Verhältnissen. Ebenfalls auf präparativem Weg wurde von R.J.MEYER [85] mit Äther ein Thallium(III)-chloridkomplex hergestellt, für den die Zusammensetzung $\text{TlCl}_3 1\text{Diäthyläther}$ angegeben wird.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß die Frage nach der in der organischen Phase sich bildenden Verbindungen noch nicht völlig geklärt ist. Daher soll in systematischen Untersuchungen versucht werden, eine eindeutige Klärung des Extraktionsmechanismus bei der Verteilung von Thallium(III) zwischen halogenidhaltiger wäßriger Lösung und Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon zu erhalten.

3.6.2. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D bei der Thallium(III)-extraktion von der Chlorid- und Bromidkonzentration der wäßrigen Phase

Wie bereits von ALIMARIN et al. [1] bei der Thallium(III)-extraktion mit Tributylphosphat aus chloridhaltiger wäßriger Lösung festgestellt wurde, kann Thallium(III) auch aus neutralem bzw. schwachsaurem aber stark chloridhaltigem wäßrigem Medium mit hohen Verteilungskoeffizienten extrahiert werden. Da dies in Vorversuchen bestätigt werden konnte, erschien es daher sinnvoll, die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Halogenidkonzentration der wäßrigen Phase zu untersuchen, um somit die optimalen Bedingungen einer Thalliumextraktion herauszufinden.

Zur Ausführung der Versuche wurden in einen 100 ml-Scheidetrichter 3 ml 0,126 M $Tl_2(SO_4)_3$ -Lösung und zur Vermeidung der Hydrolyse 1 ml 1 M H_2SO_4 vorgelegt und die LiCl- bzw. LiBr-Konzentrationen durch Variation einer 0,1; 1,0 oder 10,0 M LiCl- oder LiBr-Lösung im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 5,0 M

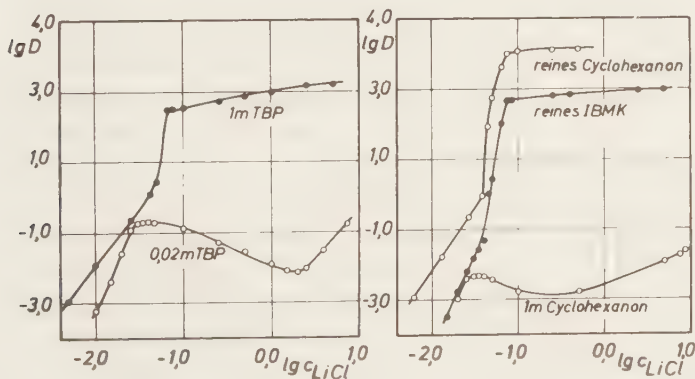


Abb.42 Verteilung von Thallium(III) zwischen wäßriger chloridhaltiger Lösung und TBP, Cyclohexanon oder IBMK. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Lithiumchloridkonzentration. $V_w = V_o = 20$ ml: 0,02M $Tl_2(SO_4)_3$ / 1M TBP, 9,6M Cyclohexanon oder 8M IBMK. 0,01M $Tl_2(SO_4)_3$ / 0,02M TBP oder 1M Cyclohexanon in Isooktan

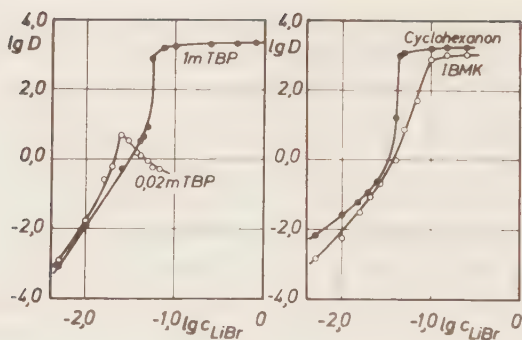


Abb.43 Verteilung von Thallium(III) zwischen wäßriger bromidhaltiger Lösung und TBP, Cyclohexanon oder IBMK. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Lithiumbromidkonzentration. $V_w = V_o = 20$ ml: 0,02M $Tl_2(SO_4)_3$ / 1M TBP, 9,6M Cyclohexanon oder 8M IBMK. 0,01M $Tl_2(SO_4)_3$ / 0,02M TBP in Isooktan

variiert. Die Phasenvolumina wurden jeweils mit Wasser auf $V_w = 20$ ml ergänzt. Extrahiert wurde zunächst mit je 20 ml 1 M TBP, 9,6 M Cyclohexanon oder 8 M IBMK. Daran anschließend wurden noch drei weitere Versuchsreihen aufgestellt, in denen die Verteilung von Thallium(III) mit stark verdünnten organischen Solventien ausgeführt wurde. Bei einer Ausgangskonzentration von 0,01 M $Tl_2(SO_4)_3$ wurde die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten bei der Extraktion aus chlorid- oder bromidhaltiger Lösung mit je 20 ml 0,02 M TBP oder 1 M Cyclohexanon in Isooktan untersucht.

Die Versuchsergebnisse (s. Abb.42 und 43) zeigen, daß Thallium(III) aus schwachsaurer wäßriger Lösung mit hohem Verteilungskoeffizienten extrahiert wird. Interessant ist das Extraktionsverhalten des Thalliums bei der Extraktion mit stärker verdünnten organischen Solventien (0,02 M TBP, 1 M Cyclohexanon), denn hierbei wird oberhalb einer bestimmten Halogenidkonzentration (etwa beim Verhältnis Thallium : Halogenid $> 1 : 4$) in den Extraktionskurven $lg D = f(lg c_{Cl,Br})$ ein Extraktionsmaximum durchlaufen, an das sich dann noch bei hohen Halogenidkonzentrationen ein ausgeprägtes Minimum anschließt.

Mit steigender Halogenidkonzentration bilden sich in zunehmendem Maß höhere anionische Halogenothallat(III)-komplexe in der wäßrigen Phase, die schlecht oder gar nicht extrahiert werden. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Tributylphosphatextraktion von Zinn(IV) aus salzsaurer Lösung gemacht [125].

Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Anwendung der Methoden zur Komplexaufklärung sind in 3.6.3.1. erläutert.

3.6.3. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Thallium(III)-sulfat - Lithiumchlorid - Wasser/Tributylphosphat (Cyclohexanon, Isobutylmethylketon)

3.6.3.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n

Von verschiedenen Autoren [11,47,60,142] wurden bei der Verteilung von Thallium(III) zwischen wäßriger halogenidhaltiger Lösung und koordinationsfähigen organischen Solventien in Abhängigkeit von der vorgelegten Halogenidkonzentration neutrale oder anionische Komplexe in der organischen Phase identifiziert. Um daher zu systematischen Aussagen über die Chloridligandenzahl zu kommen, mußten auch in diesem Extraktionssystem in analoger Weise wie bei der Verteilung von Gallium(III)- und Indium(III)-thiocyanat (s.3.4.5. und 3.5.7.) die Extraktionsversuche innerhalb zweier verschiedener Chloridkonzentrationsbereiche ausgeführt werden.

Die Chloridkonzentrationen der wäßrigen Phase wurden zunächst so eingestellt, daß ein Verhältnis von Thallium : Chlorid = 1 : 3 nicht überschritten wurde. Im Anschluß daran wurden dann in einer weiteren Meßreihe die Komplexbildungen bei wesentlich höheren Chloridgehalten der wäßrigen Phase untersucht, um somit in systematischer Folge von den evtl. gebildeten neutralen zu den anionischen Thallium(III)-komplexen zu gelangen. Begonnen wurde mit den Meßreihen unterstöchiometrischer Chloridkonzentration und die Extraktion zunächst mit Tributylphosphat und anschließend mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon ausgeführt.

In der ersten Meßreihe wurde mit 20 ml 1 M TBP in Isooktan extrahiert und in der wäßrigen Phase 0,01 M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ in 0,05 M H_2SO_4 vorgelegt. Die Chloridkonzentration wurde im Bereich von 0,004 bis 0,008 M durch Zugabe von 8 bis 16 ml einer 0,01 M

LiCl-Lösung variiert. Die Phasenvolumina wurden mit Wasser jeweils auf $V_w = 20$ ml ergänzt. Abb.44 enthält das ASMUS-Diagramm mit der Auftragung $10^n/v^n = f(1/m)$ mit $n = 2$ bis 4. Eine Gerade resultiert für $n = 3$. Somit wird in dem Konzentrationsbereich, in dem das Thallium(III) im Überschuß zum Chlorid vorhanden ist, das neutrale $TlCl_3$ durch Tributylphosphat extrahiert.

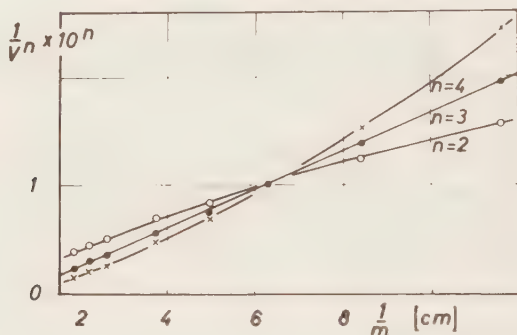


Abb.44 Bestimmung der Chloridligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $Tl(III)-LiCl-H_2O/TBP$ -Isooktan. $V_w=V_o=20$ ml: 0,01M $Tl_2(SO_4)_3$, 0,05M H_2SO_4 , $0,004 \leq LiCl \leq 0,008$ M/1M TBP in Isooktan

In der zweiten Meßreihe erfolgte die Extraktion mit 20 ml 1 M Cyclohexanon in Isooktan. Die wäßrige Phase enthielt 0,05 M $Tl_2(SO_4)_3$ in 0,05 M Schwefelsäure, und die Chloridkonzentration wurde sukzessiv von 0,1 bis 0,3 M variiert durch Zugabe von 2 bis 6 ml einer 1 M LiCl-Lösung. Ausgewertet wurden die Meßergebnisse mit Hilfe der logarithmischen Methode. Abb.45 enthält das Diagramm der logarithmierten Funktion $D_{Tl}=f(c_{LiCl})$. Die daraus resultierende Gerade besitzt die Steigung $\tan \alpha = 3,9$, entsprechend einer Chloridligandenzahl von $n = 4$. Im Gegensatz zum Tributylphosphat wird bei der Extraktion mit Cyclohexanon bereits im unterstöchiometrischen Chloridkonzentrationsbereich der anionische Tetrachlorothallat(III)-komplex extrahiert.

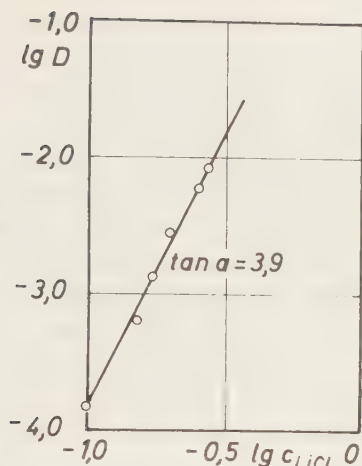


Abb.45 Bestimmung der Chloridligandenanzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $\text{Tl(III)}-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}/\text{Cyclohexanon}-\text{Isooktan}$. $V_w = V_o = 20 \text{ ml}$: $0,05\text{M } \text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,05\text{M } \text{H}_2\text{SO}_4$, $0,1 \leq \text{LiCl} \leq 0,3\text{M}/1\text{M Cyclohexanon in Isooktan}$

Zur Bestätigung des Ergebnisses wurde in diesem System in einer weiteren Versuchsreihe die Geradenmethode nach ASMUS angewendet. Bei konstanter Konzentration von $0,05 \text{ M } \text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ in $0,05 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$ wurden $v = 7$ bis 16 ml einer $0,4 \text{ M } \text{LiCl}$ -Lösung zugegeben und die Phasenvolumina mit Wasser auf $V_w = 20 \text{ ml}$ ergänzt. Extrahiert wurde mit je $20 \text{ ml } 1 \text{ M Cyclohexanon}$ in Isooktan. Abb.52a enthält die Auftragung $10^n/v^n = f(1/m)$ mit $n = 3$ bis 5 . Da für $n = 4$ eine Gerade resultiert, wird das Ergebnis der obigen Meßreihe nach McKAY bestätigt.

Im Anschluß an diese Versuche wurde nun das Isobutylmethylketon zur Extraktion herangezogen. Wie der Abb.42 zu entnehmen ist, liegen die Verteilungskoeffizienten in diesem System um etwa eine Zehnerpotenz niedriger als bei der Extraktion mit Cyclohexanon. Infolgedessen konnten die Verteilungsversuche nicht unter den gleichen Konzentrationsbedingungen ausgeführt werden, wie dies bei der Verteilung mit Cyclohexanon der Fall war, da dann die Nachweisgrenze des photometrischen Nachweisverfahrens mit PAR unterschritten worden wäre. Andererseits konnte die Chloridkonzentration der wäßrigen Phase nicht weiter erhöht werden, da dann durch Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von Thallium(III)-chlorid in der wäßrigen Phase Niederschlagsbildung aufgetreten wäre. Um daher in den nachfolgenden Versuchen höhere

Verteilungskoeffizienten zu erhalten, wurden die wäßrigen Phasen stärker angesäuert.

In der nachfolgenden Meßreihe wurden 0,05 M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ in 0,5 M H_2SO_4 vorgelegt und die LiCl-Konzentration im Bereich von 0,20 bis 0,45 M variiert. Mit Wasser wurde jeweils auf ein Volumen von $V_w = 20$ ml ergänzt und dann anschließend mit je 20 ml 2 M IBMK in Benzol extrahiert. Ausgewertet wurden die Ergebnisse nach der logarithmischen Methode. Das Diagramm der logarithmischen Auftragung $D_{\text{Tl}} = f(c_{\text{LiCl}})$ ist in Abb.46a enthalten. Als Steigung der Geraden ergibt sich $\tan \alpha = 4,0$, entsprechend einer Chloridligandenzahl von $n = 4$. Auch bei der Extraktion mit IBMK wird analog zum Cyclohexanon bereits bei unterschüssigen Chloridkonzentrationen der anionische $[\text{TlCl}_4]^-$ -Komplex extrahiert.

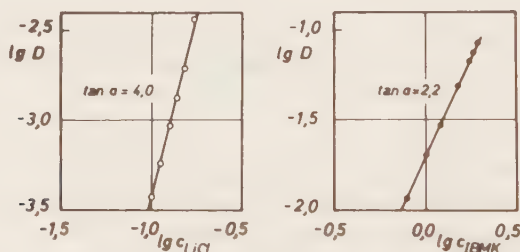


Abb.46 Bestimmung der Chlorid- und Solvensligandenzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $\text{Tl(III)}-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}/\text{IBMK}-\text{C}_6\text{H}_6$. $V_w = V_o = 20$ ml:

- 0,05M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,5M H_2SO_4 , $0,20 \leq \text{LiCl} \leq 0,45\text{M}$ /
2M IBMK in Benzol
- 0,05M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,25M LiCl, 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4/0,8 \leq$
IBMK $\leq 1,9\text{M}$ in Benzol

Um zu prüfen, ob bei höheren Chloridkonzentrationen evtl. höher koordinierte Komplexe extrahiert werden, können zur Aufklärung der Halogenidligandenzahl nicht die Geradenmethode oder die logarithmische Methode herangezogen werden. Wie nämlich aus den Versuchen über das Extraktionsverhalten von Thallium(III)-chlorid mit stärker verdünnten organischen Solventien (0,02M TBP und 1M Cyclohexanon) hervorgeht, werden zum Unterschied zu konzen-

trierteren Lösungen oberhalb eines Konzentrationsverhältnisses von Thallium : Chlorid = 1 : 4 der wäßrigen Phase, in denen anionische Komplexe zu erwarten sind, ausgeprägte Maxima mit sich daran anschließende Minima in den Verteilungskurven durchlaufen (s. Abb. 42). Die Untersuchungen bei höheren Halogenidkonzentrationen machen aber die Anwendung verdünnter organischer Phasen zur Extraktion erforderlich, um die Versuche bei genügend niedrigen Verteilungskoeffizienten ($D \leq 10^{-2}$) durchzuführen. Infolgedessen können oberhalb dieses Konzentrationsbereiches die Geradenmethode sowie die logarithmische Methode nicht zur Identifizierung der Chloridligandenzahl herangezogen werden, da sich dann mit Sicherheit unrichtige Ergebnisse ergeben würden.

Um aber auch bei höheren Chloridkonzentrationen noch Aussagen über die Halogenidligandenzahl machen zu können, soll daher in den folgenden Versuchen die organische Phase analysiert werden.

Nach der Verteilung wurden aliquote Volumina der organischen Phase mit dem Ammoniumacetatpuffer pH 6,5 (s. S. 24) reextrahiert und in den vereinigten Extrakten zunächst der Thalliumgehalt bei diesem pH-Wert durch komplexometrische Titration mit PAN-Indikator und anschließend in der gleichen Lösung nach Ansäuern mit Salpetersäure der Chloridgehalt volumetrisch nach VOLLHARD bestimmt.

wäßrige Phase		organische Phase		$[\text{Tl}^{3+}]_o : [\text{Cl}^-]_o$
mMol Tl^{3+}	mMol Cl^-	mMol Tl^{3+}	mMol Cl^-	
0,38	1,0	0,30	0,78	1 : 2,6
0,38	2,0	0,37	1,18	1 : 3,1
0,38	3,0	0,37	1,21	1 : 3,3
0,38	5,0	0,37	1,29	1 : 3,5
0,38	10,0	0,37	1,34	1 : 3,7
0,38	15,0	0,37	1,39	1 : 3,8
0,38	20,0	0,37	1,40	1 : 3,8
0,38	50,0	0,37	1,40	1 : 3,8
0,38	100,0	0,37	1,40	1 : 3,8

Tab. 5 Bestimmung der Chloridligandenzahl durch Analyse der organischen Phase bei der Extraktion von Thallium(III) mit Tributylphosphat

wäßrige Phase		organische Phase		$[Tl^{3+}]_o : [Cl^-]_o$
mMol Tl^{3+}	mMol Cl^-	mMol Tl^{3+}	mMol Cl^-	
0,38	0,5	0,061	0,26	1 : 4,2
0,38	1,0	0,23	0,93	1 : 3,8
0,38	2,0	0,38	1,52	1 : 4,0
0,38	3,0	0,38	1,55	1 : 4,0
0,38	5,0	0,38	1,55	1 : 4,0
0,38	20,0	0,38	1,55	1 : 4,0
0,38	50,0	0,38	1,55	1 : 4,0
0,38	100,0	0,38	1,55	1 : 4,0

Tab.6 Bestimmung der Chloridligandenzahl durch Analyse der organischen Phase bei der Extraktion von Thallium(III) mit Cyclohexanon

wäßrige Phase		organische Phase		$[Tl^{3+}]_o : [Cl^-]_o$
mMol Tl^{3+}	mMol Cl^-	mMol Tl^{3+}	mMol Cl^-	
0,38	0,5	0,02	0,08	1 : 4,0
0,38	1,0	0,19	0,74	1 : 3,9
0,38	2,0	0,37	1,48	1 : 3,9
0,38	3,0	0,375	1,50	1 : 4,0
0,38	5,0	0,38	1,50	1 : 4,0
0,38	10,0	0,38	1,50	1 : 4,0

Tab.7 Bestimmung der Chloridligandenzahl durch Analyse der organischen Phase bei der Extraktion von Thallium(III) mit Isobutylmethylketon

Ausgegangen wurde von einer schwachsauren 0,063 M Thallium(III)-sulfatlösung: Zu 3 ml dieser Lösung wurden 1 ml 1 M Schwefelsäure und steigende Mengen einer 1 M Lithiumchloridlösung hinzugefügt, mit Wasser auf ein Volumen von 20 ml aufgefüllt und 1 Minute lang mit je 20 ml einer 1 M Tributylphosphatlösung in Isooktan, unverdünntem Cyclohexanon oder Isobutylmethylketon extrahiert. Die Meßwerte und ihre Auswertung sind in den Tab. 5 bis 7 zusammengestellt.

Aus den Ergebnissen ergeben sich für die Chloridligandenzahl n in Abhängigkeit von den Chloridkonzentrationen der wäßrigen Pha-

sen bei der Extraktion mit Tributylphosphat zwei Werte, nämlich $n = 3$ und $n = 4$. Bei der Extraktion mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon wird dagegen nur ein Komplex gebildet, und zwar gelangt in allen Lithiumchloridkonzentrationsbereichen das anionische Tetrachlorothallat(III) in die organische Phase. Somit wird die Extraktion des neutralen Thallium(III)-chloridkomplexes nur bei der Extraktion mit Tributylphosphat beobachtet.

Zur Prüfung der Ergebnisse wurde anschließend das Verfahren der kontinuierlichen Variation nach JOB und OSTROMISLENSKY angewendet.

Bei der Extraktion mit 20 ml 1 M TBP in Isooktan wurden in der wäßrigen Phase in gegenläufiger Variation (20-v)ml wäßrige, schwach schwefelsaure 0,005 M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ - und v ml 0,01 M LiCl-Lösungen ($\sum c = C = 0,01$ M) zusammengegeben und die Extraktionen ausgeführt. Zur Gehaltsbestimmung wurden aliquote Teile der organischen Phase mit dem Ammoniumacetatpuffer pH 6,5 (s.S.24) re-extrahiert und in den vereinigten Extrakten zunächst mit 0,01 M EDTA-Lösung gegen PAN-Indikator das Thallium(III) und dann anschließend nach dem Ansäuern dieser Lösung mit Salpetersäure der Chloridgehalt nach VOLLHARD bestimmt. In Abb.47 ist das Diagramm nach JOB wiedergegeben. Die Maxima der Extraktionskurven für die Thallium(III)- und Chloridionen liegen eindeutig und übereinstim-

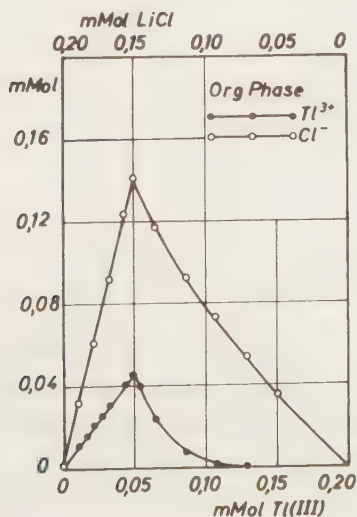


Abb.47 Extraktion von Thallium(III)-chlorid mit Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation

ment bei dem in der wäßrigen Phase vorgegebenen Molverhältnis $[Tl^{3+}] : [Cl^-] = 0,05 : 0,15$. Bei der Extraktion mit 1 M TBP wird somit unter den Bedingungen der kontinuierlichen Variation, bei der nur mäßige Chloridüberschüsse erreicht werden, der neutrale Thallium(III)-komplex extrahiert.

In den beiden nachfolgenden Meßreihen wurden 0,01 M $Tl_2(SO_4)_3$ - und 0,02 M LiCl-Lösungen gegenläufig variiert ($\sum c = C = 0,02$ M) und die Verteilungen mit unverdünntem Cyclohexanon oder Isobutylmethylketon ausgeführt. Die Gehaltsbestimmung der organischen Phase erfolgte wie in der oben angegebenen Weise. In Abb.48 sind die JOB-Diagramme der Extraktionskurven abgebildet. Die Maxima liegen in diesem Fall eindeutig und übereinstimmend bei dem in der wäßrigen Phase vorgegebenen Molverhältnis $[Tl^{3+}] : [Cl^-] = 0,08 : 0,32$. Somit beweist auch das Verfahren der kontinuierlichen Variation die Extraktion des anionischen $[TlCl_4]^-$ -Komplexes bei der Verteilung mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon.

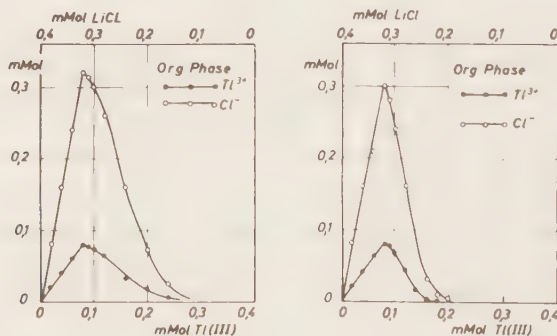


Abb.48 Extraktion von Thallium(III)-chlorid mit Cyclohexanon (a) bzw. Isobutylmethylketon (b) in kontinuierlicher Variation

Im Anschluß an diese Versuche wurde noch die konduktometrische Verteilungstitration im System Thallium(III) - Lithiumchlorid/Tributylphosphat ausgeführt. Entsprechend den Versuchsbeschreibungen in 3.4.3.1. wurden in ein 50 ml-Zentrifugenglas 3 ml 0,005 M $Tl_2(SO_4)_3$ -Lösung in 0,25 M H_2SO_4 vorgelegt, mit 10 ml

unverdünntem Tributylphosphat überschichtet und die Titrationsen mit 0,01 M LiCl-Lösung ausgeführt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde jeweils die Leitfähigkeit mit der Philips Meßbrücke GM 4249 und einer geeichten Tauchzelle ($F = 0,77$) gemessen. In Abb.49 ist die Titrationskurve abgebildet. Die Kurve zeigt den typischen S-förmigen Verlauf, der auf die Bildung zweier Komplexe schließen läßt. Durch Anlegen der Tangenten ergeben sich zwei Schnittpunkte bei den Konzentrationsverhältnissen $[Tl] : [Cl] = 1 : 3$ und $1 : 4$. Somit lassen die Ergebnisse der konduktometrischen Verteilungstitration ebenfalls die Bildung des anionischen Tetrachlorothallat(III)-komplexes neben dem neutralen Thallium(III)-chlorid in der Tributylphosphatphase erkennen.

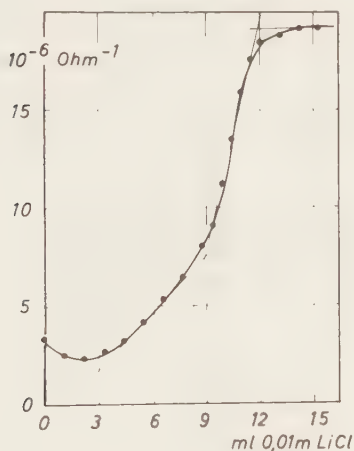


Abb.49 Konduktometrische Verteilungstitration von Tl^{3+} mit Cl^- in TBP. Vorgelegt: 3 ml 0,005M $Tl_2(SO_4)_3$, 15 ml unverdünntes TBP

3.6.3.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r

Zur Bestimmung der Solvensligandenzahl in den Systemen $Tl_2(OC_4)_3 - LiCl - H_2O/TBP$, Cyclohexanon oder IBMK wurden die Geradenmethode nach ASMUS und die Grenzmethode nach MCKAY angewendet und die Lithiumchloridkonzentration der wäßrigen Phase zunächst so eingestellt, daß die Verteilungen bei einem Konzentrationsverhältnis von Thallium : Chlorid $< 1 : 3$ ausgeführt wurden.

Begonnen wurde mit der Tributylphosphatextraktion. In einer ersten Meßreihe wurden bei konstant zusammengesetzter wäßriger Pha-

se ($V_w=20$ ml) - $0,01$ M $Tl_2(SO_4)_3$, $0,025$ M $LiCl$ und $0,05$ M H_2SO_4 - in der organischen Phase $v = 8$ bis 20 ml einer 2%igen (w/v) TBP-Lösung in Isooktan hinzugegeben und die Phasenvolumina jeweils mit Isooktan auf $V_o = 20$ ml ergänzt. Das ASMUS-Diagramm zur Bestimmung des Koeffizienten r der Solvenskoordination des neutralen Thallium(III)-chlorids ist in Abb.50 enthalten. Es resultiert daraus für $r = 1$ eine Gerade. Die von Tributylphosphat im unterstöchiometrischen Chloridkonzentrationsbereich extrahierte Verbindung hat somit die Zusammensetzung $TlCl_3 \cdot 1TBP$.

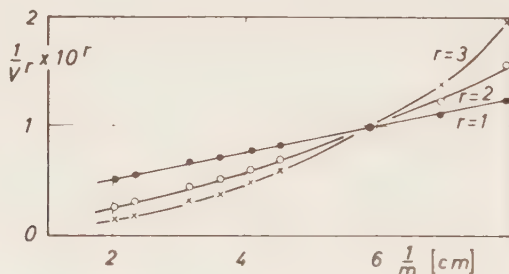


Abb.50 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem Thallium(III)- $LiCl-H_2O/TBP$ -Isooktan. $V_w=V_o=20$ ml: $0,01$ M $Tl_2(SO_4)_3$, $0,025$ M $LiCl$, $0,05$ M H_2SO_4 / $0,03 \leq TBP \leq 0,08$ M in Isooktan

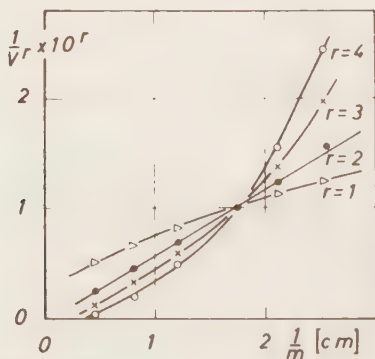


Abb.51 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem Thallium(III)- $LiCl-H_2O/TBP$ -Isooktan. $V_w=V_o=20$ ml: $0,01$ M $Tl_2(SO_4)_3$, $0,5$ M $LiCl$, $0,05$ M H_2SO_4 / $0,015 \leq TBP \leq 0,038$ M in Isooktan

In einer zweiten mit Tributylphosphat ausgeführten Meßreihe wurden nun wesentlich höhere Lithiumchloridkonzentrationen vorgelegt, um zu einer Aussage der Solvenskoordination in dem anionischen Komplex $[TlCl_4]^-$ zu kommen. Dazu wurde eine wäßrige Phase ($V_w=20$ ml) mit einem Thalliumgehalt von $0,01$ M $Tl_2(SO_4)_3$ in $0,05$ M H_2SO_4 und einem Chloridgehalt von $0,5$ M $LiCl$ konstant vorgelegt, und in der organischen Phase wurden $v = 8$ bis 20 ml einer 1%igen (w/v) TBP-Lösung mit Isooktan auf $V_o = 20$ ml aufgefüllt und die Extraktionen ausgeführt. Abb.51 enthält die Auftragung $10^r/v^r = f(1/m)$ mit $r = 1$ bis 4 . Da für $r = 2$ eine Gerade resultiert, kommt dem anionischen Komplex die Zusammensetzung $[TlCl_4]^- 2TBP$ zu.

Zur Bestimmung der Solvensligandenanzahl bei der Cyclohexanonextraktion wurden in der wäßrigen Phase ($V_w=20$ ml) $0,05$ M $Tl_2(SO_4)_3$ in $0,05$ M Schwefelsäure und $0,25$ M $LiCl$ vorgelegt und in der organischen Phase - von Ansatz zu Ansatz steigend - $v = 9$ bis 20 ml 1 M Cyclohexanon in Isooktan variiert und die Volumina mit Isooktan auf $V_o = 20$ ml ergänzt. Ausgewertet wurde

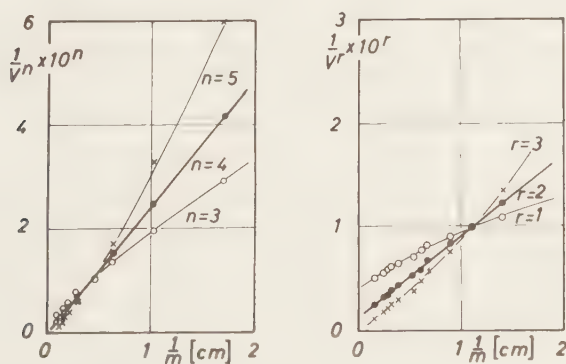


Abb.52 Bestimmung der Chlorid- und Solvensligandenanzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $Tl(III)-LiCl-H_2O/Cyclohexanon-Isooktan$. $V_w=V_o=20$ ml:

- $0,05M$ $Tl_2(SO_4)_3$, $0,05M$ H_2SO_4 , $0,14 \leq LiCl \leq 0,32M$ /
Cyclohexanon in Isooktan
- $0,05M$ $Tl_2(SO_4)_3$, $0,25M$ $LiCl$, $0,05M$ $H_2SO_4/0,4 \leq$
Cyclohexanon $\leq 1M$ in Isooktan

die Meßreihe nach der Geradenmethode, wie dies in Abb.52b für die Werte $r = 1$ bis 3 dargestellt ist. Da für $r = 2$ eine Gerade resultiert, sind in dem anionischen $[\text{TlCl}_4]^-$ -Komplex je zwei Cyclohexanonmolekeln koordinativ gebunden.

Anschließend wurde nun die Solvenskoordination bei der IBMK-Extraktion mit Hilfe der logarithmischen Methode untersucht. Entsprechend den Bedingungen dieser Methode wurde die Zusammensetzung der wäßrigen Phase konstant gehalten - $0,05 \text{ M Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und $0,25 \text{ M LiCl}$ bei einem Phasenvolumen von $V_w = V_o = 20 \text{ ml}$ - und in der organischen Phase die IBMK-Konzentration im Bereich von $0,8$ bis $2,0 \text{ M}$ variiert. Als inertes Verdünnungsmittel wurde Isooktan verwendet.

Die Schwefelsäurekonzentration wurde in dieser Meßreihe wiederum zur Erzielung größerer Verteilungskoeffizienten höher eingestellt, als dies bei der Extraktion mit Tributylphosphat und Cyclohexanon der Fall war, weil sonst das Nachweisvermögen des photometrischen Verfahrens zur Thallium(III)-bestimmung mit PAR nicht ausgereicht hätte.

Das Diagramm der logarithmierten Funktion $D_{\text{Tl}} = f(c_{\text{IBMK}})$ ist in Abb.46b wiedergegeben. Aus der erhaltenen Geraden ergibt sich eine Steigung von $\tan \alpha = 2,2$, d.h. auch in dem mit Isobutylmethylketon extrahierten Tetrachlorothallat(III)-komplex sind zwei Solvensmolekeln koordinativ gebunden.

3.6.4. Untersuchungen zur Bestimmung der Halogenid- und Solvensligandenzahl im Zweiphasensystem Thallium(III)-sulfat - Lithiumbromid - Wasser/Tributylphosphat (Cyclohexanon, Isobutylmethylketon)

In Analogie zur Verteilung von Thallium(III)-chlorid wurden die Versuche zum Extraktionsverhalten von Thallium(III) aus bromidhaltiger wäßriger Lösung auch in verschiedenen Bromidkonzentrationsbereichen ausgeführt, um in systematischer Folge von den neutralen zu den anionischen Komplexen zu gelangen.

3.6.4.1. Die Bestimmung der Halogenidligandenzahl n

In der ersten Meßreihe wurde mit $20 \text{ ml } 1 \text{ M TBP}$ in Isooktan extrahiert und in der wäßrigen Phase $0,01 \text{ M Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ in $0,05 \text{ M}$

H_2SO_4 vorgelegt. Variiert wurde eine 0,01 M LiBr-Lösung, indem $v = 7$ bis 16 ml dieser Lösung zur wässrigen Phase hinzugesetzt wurden. Die Phasenvolumina wurden mit Wasser auf $V_w = 20$ ml aufgefüllt und dann die Extraktionen ausgeführt. Abb.53 enthält die Auswertung nach der Geradenmethode mit $n = 2$ bis 4. Für $n = 3$ resultiert eine Gerade. In dem untersuchten Bereich unterstöchiometrischer Lithiumbromidkonzentration wird somit in Analogie zum Thallium(III)-chlorid ebenfalls das neutrale Thallium(III)-bromid durch Tributylphosphat extrahiert.

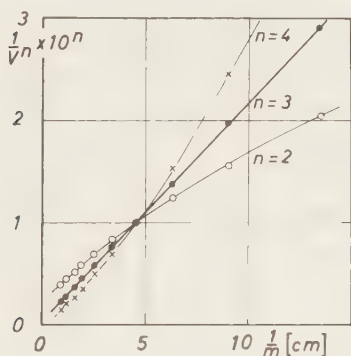


Abb.53 Bestimmung der Bromidligandenanzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{Tl(III)}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}-\text{Isooktan}$. $V_w = V_o = 20$ ml: 0,01M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,05M H_2SO_4 , $0,004 \leq \text{LiBr} \leq 0,008\text{M}/1\text{M}$ TBP in Isooktan

Zur Bestimmung der Bromidligandenanzahl bei der Extraktion mit Cyclohexanon wurden in einer zweiten Meßreihe bei konstanter Konzentration von 0,01 M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ in 0,05 M H_2SO_4 $v = 8$ bis 15 ml einer 0,4 M LiBr-Lösung in der wässrigen Phase variiert, mit Wasser auf ein Volumen von $V_w = 20$ ml aufgefüllt und mit

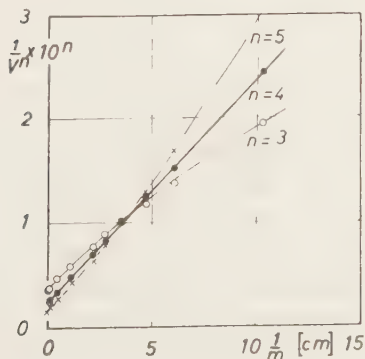


Abb.54 Bestimmung der Bromidligandenanzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{Tl(III)}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}/\text{Cyclohexanon}-\text{Isooktan}$. $V_w = V_o = 20$ ml: 0,01M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,05M H_2SO_4 , $0,16 \leq \text{LiBr} \leq 0,30\text{M}/1\text{M}$ Cyclohexanon in Isooktan

20 ml 1 M Cyclohexanon extrahiert. In Abb.54 ist das ASMUS-Diagramm mit der Auftragung $10^n/v^n = f(1/m)$ mit $n = 3$ bis 5 abgebildet. Da für $n = 4$ eine Gerade resultiert, wird durch Cyclohexanon auch aus solchen Bromidkonzentrationen der wäßrigen Phase, in denen das Verhältnis Thallium : Bromid $< 1 : 3$ vorgegeben wird, bereits der anionische Tetrabromothallat(III)-komplex extrahiert.

In der dritten Meßreihe wurden die Verteilungsversuche mit 20 ml 1 M IBMK in Benzol ausgeführt. In der wäßrigen Phase ($V_w=20$ ml) wurden 0,05 M $Tl_2(SO_4)_3$ und 0,05 M H_2SO_4 vorgelegt und die LiBr-Konzentrationen im Bereich von 0,08 bis 0,12 M variiert. Mit Wasser wurden die Phasenvolumina jeweils auf $V_w = 20$ ml ergänzt. Das Diagramm zur Bestimmung der Bromidligandenanzahl nach der Geradenmethode ist in Abb.55 wiedergegeben. Da für $n = 4$ eine Gerade resultiert, wird auch mit IBMK schon bei niedrigen Bromidgehalten der wäßrigen Phase der anionische $[TlBr_4]^-$ -Komplex extrahiert.

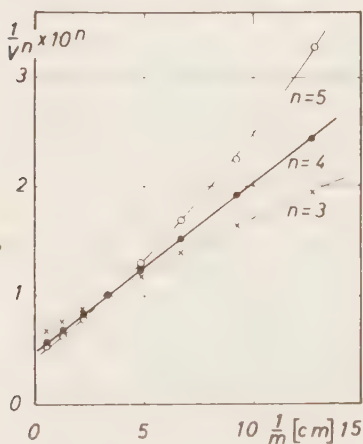


Abb.55 Bestimmung der Bromidligandenanzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $Tl(III)-LiBr-H_2O/IBMK-C_6H_6$.
 $V_w=V_o=20$ ml: 0,05M $Tl_2(SO_4)_3$,
 0,05M H_2SO_4 , $0,08 \leq LiBr \leq$
 $0,12M/1M$ IBMK in Benzol

Da zur Bestimmung der Halogenidligandenanzahlen für die bei der Verteilung von Thallium(III) in Gegenwart hoher Lithiumbromidkonzentrationen gebildeten Komplexe die Methoden nach ASMUS und McKAY - wie bereits auf Seite 82 begründet - nicht verwendet werden können, soll in den folgenden Versuchen wieder die organische Phase analysiert werden.

wäßrige Phase		organische Phase		$[\text{Tl}^{3+}]_o : [\text{Br}^-]_o$
mMol Tl^{3+}	mMol Br^-	mMol Tl^{3+}	mMol Br^-	
0,38	0,5	0,12	0,36	1 : 3,0
0,38	1,0	0,26	0,74	1 : 2,9
0,38	2,0	0,24	0,94	1 : 3,9
0,38	3,0	0,22	0,88	1 : 4,0
0,38	5,0	0,23	0,92	1 : 4,0
0,38	10,0	0,23	0,94	1 : 4,1

Tab.8 Bestimmung der Bromidligandenzahl durch Analyse der organischen Phase bei der Thallium(III)-extraktion mit 1 M Tributylphosphat in Isooktan

wäßrige Phase		organische Phase		$[\text{Tl}^{3+}]_o : [\text{Br}^-]_o$
mMol Tl^{3+}	mMol Br^-	mMol Tl^{3+}	mMol Br^-	
0,414	0,5	0,0555	0,24	1 : 4,3
0,414	1,0	0,098	0,41	1 : 4,2
0,414	1,5	0,116	0,49	1 : 4,2
0,414	2,0	0,130	0,53	1 : 4,1
0,414	2,5	0,150	0,62	1 : 4,1
0,414	3,0	0,160	0,66	1 : 4,1
0,414	4,0	0,176	0,72	1 : 4,1
0,414	5,0	0,220	0,90	1 : 4,1

Tab.9 Bestimmung der Bromidligandenzahl durch Analyse der organischen Phase bei der Thallium(III)-extraktion mit Cyclohexanon

Ausgegangen wurde von einer schwachsauren 0,063 bzw. 0,069 M Thallium(III)-sulfatlösung. Von dieser Lösung wurden 3 ml zusammen mit 1 ml einer 1 M Schwefelsäure in einen 100 ml-Scheidetrichter vorgelegt und von Ansatz zu Ansatz steigende Volumina einer 1 M Lithiumbromidlösung hinzugefügt. Mit Wasser wurde jeweils auf ein Volumen von 20 ml ergänzt und dann 1 Minute lang mit je 20 ml verdünnter Tributylphosphatlösung (1 M in Isooktan) oder unverdünntem Cyclohexanon extrahiert. Die Versuchsergebnisse sind in den Tab.8 und 9 zusammengestellt.

Aus den Ergebnissen ergibt sich das gleiche Bild wie bei der Thallium(III)-extraktion aus chloridhaltiger wäßriger Lösung.

In Abhängigkeit von der vorgegebenen Bromidkonzentration der wäßrigen Phase werden bei der Verteilung mit Tributylphosphat zwei Komplexe identifiziert, und zwar der neutrale Thallium(III)-bromid- und der anionische Tetrabromothallat(III)-komplex. Bei der Extraktion mit Cyclohexanon gelangt dagegen nur der anionische $[\text{TlBr}_4]^-$ -Komplex in die organische Phase.

Zur Bestätigung der Ergebnisse wurde anschließend in drei Versuchsreihen die Methode der kontinuierlichen Variation angewendet. Nach dem JOBSchen Prinzip wurden in gegenläufiger Variation (20-v) ml, schwach schwefelsaure 0,01 M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3^-$ und v ml 0,02 M LiBr-Lösungen ($\sum c = C = 0,02 \text{ M}$) zusammengegeben und in analogen Versuchsreihen mit je 20 ml verdünnter TBP-Lösung (1 M in Isooktan) und unverdünntem Cyclohexanon und IBMK extrahiert. In beiden Phasen wurden analytisch die Thallium(III)- und Bromidgehalte bestimmt (s.S.85).

Die JOB-Diagramme mit den Extraktionskurven sind in den Abb.56 und 57 wiedergegeben. Bei der Extraktion mit Tributylphosphat liegen die Maxima der Extraktionskurven für die Thallium(III)- und Bromidionen übereinstimmend bei dem in der wäßrigen Phase vorgegebenen Molverhältnis $[\text{Tl}^{3+}] : [\text{Br}^-] = 0,1 : 0,3$; der extrahierten Verbindung ist demnach die Zusammensetzung TlBr_3 zuzuschreiben. Bei der Extraktion mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon liegen die Maxima der Extraktionskurven dagegen

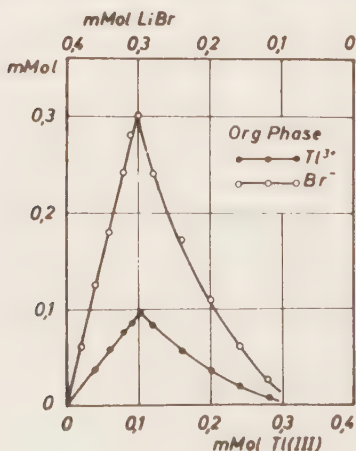


Abb.56 Extraktion von Thallium(III)-bromid mit Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation

übereinstimmend bei dem Molverhältnis $[Tl^{3+}] : [Br^{-}] = 0,08 : 0,32$. Mit den weniger aktiven organischen Solventien wird somit unter völlig gleichen Bedingungen wie bei der Extraktion mit Tributylphosphat der anionische $[TlBr_4]^{-}$ -Komplex extrahiert.

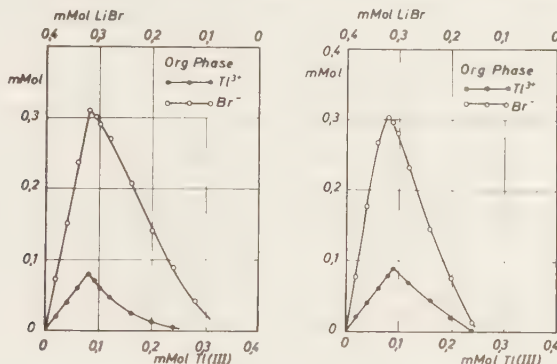


Abb.57 Extraktion von Thallium(III)-bromid mit Cyclohexanon (a) bzw. Isobutylmethylketon (b) in kontinuierlicher Variation

3.6.4.2. Die Bestimmung der Solvensligandenzahl r

Zur Identifizierung der Solvenskoordination, der bei der Extraktion von Thallium(III) aus bromidhaltigen wäßrigen Lösungen mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon gebildeten Komplexe, wurde analog wie bei den Versuchen aus chloridhaltiger wäßriger Phase verfahren, indem die Lithiumbromidkonzentrationen zunächst so gewählt wurden, daß in der wäßrigen Phase das Molverhältnis von $[Tl^{3+}] : [Br^{-}] = 1 : 3$ nicht überschritten wurde.

Zuerst wurde mit Tributylphosphat extrahiert. Bei konstanter Zusammensetzung der wäßrigen Phase ($V_w = 20$ ml) mit $0,01$ M $Tl_2(SO_4)_3$ in $0,05$ M H_2SO_4 und $0,01$ M LiBr wurden in der organischen Phase $v = 8$ bis 20 ml $0,1$ M TBP-Lösung in Isooktan zugegeben, mit Isooktan auf $V_o = 20$ ml aufgefüllt und die Verteilungen durchgeführt. Abb.58 enthält das ASMUS-Diagramm mit der Auftragung $10^r/v^r = f(1/m)$ mit $r = 1$ bis 3 . Eine Gerade resultiert für $r = 1$, d.h. in der neutralen Thallium(III)-bromidmolekel ist eine Tributylphosphatmolekel koordinativ gebunden. Damit ist die Verbindung analog dem im gleichen Solvens

vorliegenden Chloridkomplex zusammengesetzt.

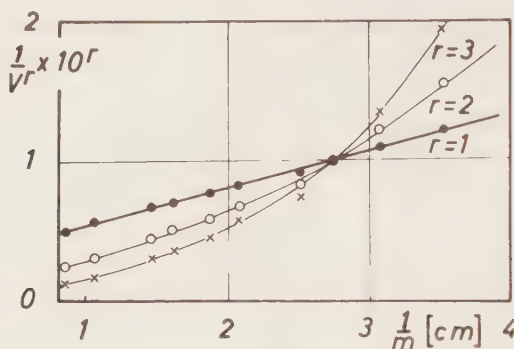


Abb. 58 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem $\text{Tl(III)}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}-\text{Isooktan}$. $V_w=V_o=20$ ml: $0,01\text{M}$ $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,01\text{M}$ LiBr , $0,05\text{M}$ $\text{H}_2\text{SO}_4/0,04 \leq \text{TBP} \leq 0,1\text{M}$ in Isooktan

In der folgenden Meßreihe wurden in der wäßrigen Phase hohe Bromidkonzentrationen vorgelegt. Nach Vorgabe von $0,01\text{M}$ $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ in $0,05\text{M}$ H_2SO_4 und $0,2\text{M}$ LiBr in der wäßrigen Phase ($V_w=20$ ml) wurden in der organischen Phase steigende Mengen ($v = 8 - 18$ ml) $0,005\text{M}$ TBP in Isooktan zugegeben, mit Isooktan auf $V_o = 20$ ml ergänzt und extrahiert. Die Meßergebnisse wurden ebenfalls mit Hilfe der Geradenmethode ausgewertet. In Abb. 59 ist das ASMUS-Diagramm mit $r = 1$ bis 3 wiedergegeben. Für $r = 2$ resultiert eine Gerade. Bei hohen Lithiumbromidkonzentrationen der wäßrigen Phase wird somit der anionische Komplex $[\text{TlBr}_4]^- 2\text{TBP}$ extrahiert.

Als nächstes Extraktionsmittel wurde Cyclohexanon verwendet. In einer ersten Meßreihe, die nach der Geradenmethode ausgewertet wurde, wurden in der wäßrigen Phase ($V_w=20$ ml) $0,05\text{M}$ $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ in $0,05\text{M}$ H_2SO_4 und $0,1\text{M}$ LiBr vorgelegt und in der organischen Phase $v = 8$ bis 20 ml einer 1M Cyclohexanonlösung in Benzol hinzugegeben und die Phasenvolumina mit Benzol auf $V_o = 20$ ml ergänzt. In Abb. 60a ist das ASMUS-Diagramm abgebildet. Eine Gerade resultiert für $r = 2$.

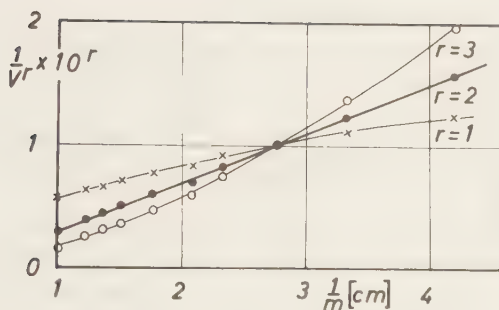


Abb.59 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der Geradenmethode im Zweiphasensystem Tl(III)-LiBr-H₂O/TBP-Isooktan. $V_w=V_o=20$ ml: 0,01M Tl₂(SO₄)₃, 0,2M LiBr, 0,05M H₂SO₄/0,002 ≡ TBP ≡ 0,005M in Isooktan

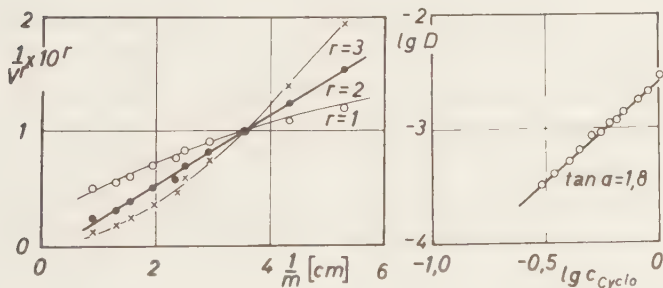


Abb.60 Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der Geradenmethode (a) bzw. logarithmischen Methode (b) im Zweiphasensystem Tl(III)-LiBr-H₂O/Cyclohexanon. $V_w=V_o=20$ ml: 0,05M Tl₂(SO₄)₃, 0,1M LiBr, 0,05M H₂SO₄/0,4 ≡ Cyclohexanon ≡ 1M in Benzol (a) bzw. 0,3 ≡ Cyclohexanon ≡ 1M in Isooktan (b)

Zur Bestätigung der Solvensligandenzahl $r = 2$ wurde entsprechend den Bedingungen nach MCKAY folgende Meßreihe angesetzt: In der wäßrigen Phase ($V_w=20$ ml) wurden 0,05 M Tl₂(SO₄)₃ in 0,05 M H₂SO₄ und 0,1 M LiBr konstant vorgegeben und in der organischen Phase ($V_o=20$ ml) die Cyclohexanonkonzentrationen im

Bereich von 0,3 bis 1,0 M durch Zugabe von $v = 5 - 10$ ml einer 2 M Cyclohexanonlösung variiert. Das Diagramm der logarithmischen Auftragung des Verteilungskoeffizienten D gegen die variierte Solvenskonzentration (s. Abb. 60b) ergibt eine Gerade mit der Steigung $\tan \alpha = 1,8$, entsprechend $r = 2$. Die Methode nach McKAY bestätigt damit die Extraktion von $[\text{TlBr}_4]^{-2}$ Cyclohexanon.

Zur Bestimmung der bei der IBMK-Extraktion gebildeten Solvenskoordination wurde folgende Meßreihe nach McKAY aufgestellt: Die konstante Zusammensetzung der wäßrigen Phase betrug 0,05 M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ in 0,05 M H_2SO_4 und 0,1 M LiBr bei einem Phasenvolumen von $V_w = 20$ ml. In der organischen Phase wurde eine verdünnte IBMK-Lösung (1 M in Benzol) im Bereich von $v = 8$ bis 20 ml variiert und mit Benzol jeweils auf $V_o = 20$ ml ergänzt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Abb. 61 als Diagramm der logarithmierten Funktion $D_{\text{Tl}} = f(c_{\text{IBMK}})$ wiedergegeben. Daraus ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $\tan \alpha = 2,0$, was einer Solvensligandenanzahl von $r = 2$ entspricht. Der aus wäßriger bromidhaltiger Lösung mit Isobutylmethylketon extrahierte Thallium(III)-komplex hat die Zusammensetzung $[\text{TlBr}_4]^{-2}$ IBMK.

Wie die Abb. 61 zeigt, weichen die Werte höherer Verteilungskoeffizienten ($D > 4 \times 10^{-3}$) von der sich im unteren Bereich ergebenden Geraden des McKAYschen Diagrammes ab, so daß in diesen Konzentrationsbereichen bereits mit erheblichen Aktivitäten in der organischen Phase gerechnet werden muß und die Be-

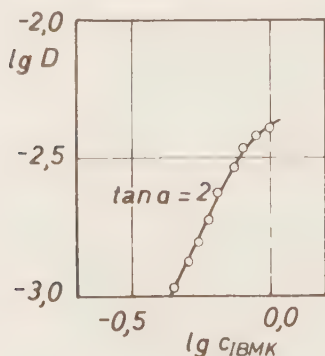


Abb. 61 Bestimmung der Solvensligandenanzahl nach der logarithmischen Methode im Zweiphasensystem $\text{Tl(III)}-\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}/\text{IBMK}-\text{C}_6\text{H}_6$. $V_w = V_o = 20$ ml: 0,05M $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,1M LiBr, 0,05M H_2SO_4 /0,4 $\approx$ IBMK $\approx$ 1M in Benzol

dingungen für die Anwendung der Grenzmethode nach McKAY nicht mehr erfüllt sind.

3.6.5. Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Thallium(III) bei der Verteilung zwischen wäßriger jodidhaltiger Phase und organischen Solventien

Wie aus den Untersuchungen von IRVING und ROSSOTTI [50] hervorgeht, läßt sich dreiwertiges Thallium aus wäßrigen Lösungen in Gegenwart überschüssiger Jodwasserstoffsäure mit hohen Verteilungskoeffizienten extrahieren ($D \geq 10^2$). IRVING und ROSSOTTI führten ihre Extraktionsversuche mit Diäthyläther aus und bestimmten den Thalliumgehalt in der wäßrigen oder organischen Phase nach Tracermethoden unter Verwendung eines Flüssigkeitszählrohres.

Die nachfolgenden Versuche über das Extraktionsverhalten von Thallium(III)-jodid wurden ebenfalls mit der Tracermethode ausgeführt, da Thallium(III)-jodid sich nicht mit verdünnter Säure oder einer Acetatpufferlösung, wie z.B. das Thallium(III)-bromid, reextrahieren läßt sondern in schwerlösliches Thallium(I)-jodid und freies Jod zerfällt.

Die aktivierte Lösung wurde wie folgt hergestellt: 60 mg Thallium(III)-oxid wurden 24 Stunden im Kernreaktor bei einem Neutronenfluß $\phi_{th} = 7 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{s}$ und einer Temperatur von 200°C aktiviert, wobei das Isotop $^{204}\text{Thallium}$ mit einer Halbwertszeit von 3,56 a gebildet wird, das ein reiner β -Strahler ist. Dieses aktivierte Thallium(III)-oxid wurde in einen 100 ml-Meßkolben gegeben, in 1 ml 10 M Schwefelsäure unter Erwärmen aufgelöst und mit 0,033 M 0,05 M schwefelsaurer Thallium(III)-sulfatlösung zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Anschließend wurde in aliquoten Teilen dieser Lösung nach schrittweiser Verdünnung jeweils die Impulsrate bestimmt und die Eichkurve aufgestellt [143].

3.6.5.1. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von der Jodidkonzentration der wäßrigen Phase und der Extraktionszeit

Um die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Jodidkonzentration der wäßrigen Phase bei der Extraktion mit 1 M TBa

und reinem Cyclohexanon zu bestimmen, wurden 3 ml der aktivierten 0,033 M Thallium(III)-sulfatlösung mit steigenden Mengen 0,1 bzw. 1,0 M Natriumjodidlösung versetzt, mit Wasser auf ein Volumen von 20 ml ergänzt und dann sofort mit 1 M TBP bzw. unverdünntem Cyclohexanon 1 Minute lang extrahiert. Nach der Verteilung wurde die organische Phase zentrifugiert, ein Volumen von 10 ml davon ins Flüssigkeitszählrohr gegeben, 10 Minuten lang die Impulsrate gemessen und der Gehalt an Hand der aufgestellten Eichkurve abgelesen. In der nachfolgenden Tab.10 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

ml 0,1 M NaJ vorgelegt	1 M TBP D	unverdünntes Cyclohexanon D
5	$5,8 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-1}$
6	2,8	$9,2 \times 10^{-1}$
7	6,3	3,4
8	$1,5 \times 10^1$	$2,3 \times 10^1$
9	$7,9 \times 10^1$	$6,4 \times 10^1$
10	$9,3 \times 10^1$	$9,7 \times 10^1$
15	$1,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^2$
50	$1,2 \times 10^2$	$1,2 \times 10^2$

Tab.10 Verteilung von Thallium(III) zwischen wäßriger Jodidhaltiger Phase und organischen Solventien. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Natriumjodidkonzentration der wäßrigen Phase

Diese Ergebnisse bestätigen die Angaben von IRVING und ROSSOTTI. Unter den obigen Versuchsbedingungen nimmt der Verteilungskoeffizient zunächst mit steigender Jodidkonzentration zu und bleibt dann oberhalb eines fünffachen Jodidüberschusses konstant. In diesem Bereich werden Werte von $D \geq 10^2$ erreicht.

Um entscheiden zu können, ob die logarithmische Methode nach McKAY in dem Zweiphasensystem Thallium(III)-jodid - Tributylphosphat angewendet werden kann, muß in Vorversuchen sicher gestellt werden, ob der Verteilungskoeffizient bei vorgegebener

Jodidkonzentration bei der Extraktion mit verdünntem Tributylphosphat in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer konstant bleibt, da die Ergebnisse sonst nicht zu reproduzieren sind.

Für die nachfolgenden Versuche wurden 3 ml 0,033 M Thallium(III)-sulfatlösung zusammen mit 4 ml 0,1 M Natriumjodidlösung und 2 ml 0,5 M Schwefelsäure im Schütteltrichter mit Wasser auf ein Volumen von 20 ml aufgefüllt und anschließend die Extraktionen mit 0,2 M TBP in Benzol ausgeführt. In Abb.62 sind die gezählten Impulsraten pro Minute (Ipm) in Abhängigkeit von der Extraktionszeit aufgetragen.

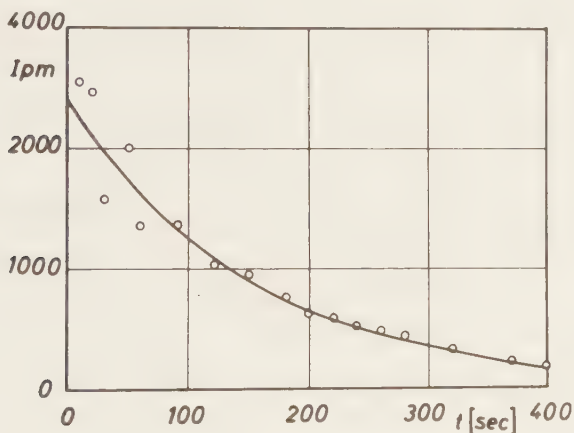


Abb.62 Extraktion von Thallium(III)-jodid mit 1M TBP. Abhängigkeit der Verteilung von der Extraktionszeit

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Extraktionszeit erheblichen Einfluß auf die Impulsrate hat, und zwar ist die Verteilung mit zunehmender Extraktionszeit stark rückläufig. Um zu entscheiden, ob dem dargestellten Kurvenverlauf eine e-Funktion zugrunde liegt, wird die Abb.62 in halblogarithmischen Maßstab übertragen. Dies ist in Abb.63 durchgeführt. Da eine eindeutige Gerade erhalten wird, kann für die Zersetzung bzw. Reextraktion des in der organischen Phase befindlichen Thallium(III)-jodids eine e-Funktion angenommen werden.

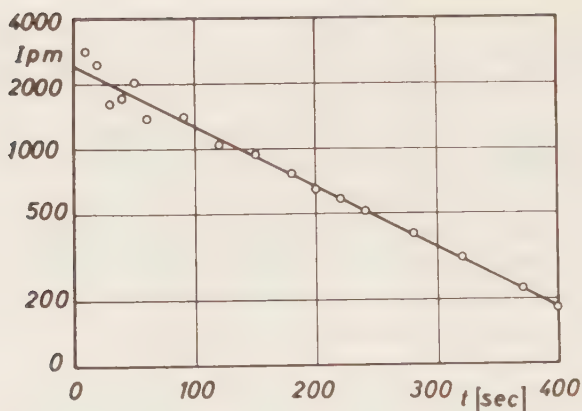


Abb. 63 Extraktion von Thallium(III)-jodid mit 1M TBP. Abhängigkeit der Verteilung von der Extraktionszeit. Auftragung in halblogarithmischem Maßstab

Für die Abhängigkeit der Impulsrate P von der Extraktionszeit gilt die mathematische Beziehung

$$P = P_0 e^{-kt}, \quad (33)$$

wobei sich k aus der Steigung der obigen Abb. 63 nach folgendem Ansatz errechnen läßt:

$$\frac{\Delta(\ln P)}{t} = -k = -\frac{1}{\tau} \quad [s^{-1}] \quad (34)$$

Aus den Ergebnissen errechnet sich τ zu 150 Sekunden, und zwar ist das die Zeit, nach der nur noch $1/e$ des ursprünglich vorhandenen Thallium(III)-jodids noch in der organischen Phase zurückgeblieben ist. Die Halbwertszeit t_H für die Bildung von Thallium(I) aus Thallium(III) der organischen Phase während der Ausschüttelung errechnet sich aus der Zerfallskonstanten in folgender Weise:

$$t_H = \tau \ln 2 = 150 \times 0,693 = 105 \text{ [s]}$$

Damit befindet sich unter den oben genannten Bedingungen nach einer Schütteldauer von z.B. 7 Minuten nur noch $1/16$, das sind lediglich 6% des ursprünglichen Thallium(III)-jodids, in der

organischen Phase.

Diese Zersetzung des Thalliums läßt sich nur so erklären, daß der von dem organischen Solvens extrahierte Thallium(III)-jodidkomplex mit zunehmender Extraktionsdauer wieder zersetzt wird, und zwar in Thallium(I)-jodid und molekulares Jod. Während nun das gebildete Jod, bedingt durch seine hohe Löslichkeit, in der organischen Phase verbleibt, wird das Thallium(I)-jodid von der wäßrigen Phase aufgenommen, da es sich nur sehr schlecht extrahieren läßt und in wäßriger Lösung sehr schwer löslich ist. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß die mit Isooktan verdünnte 0,2 M Tributylphosphatlösung mit fortschreitender Extraktion die typisch dunkelrote Farbe annimmt, die man auch bei der Auflösung von reinem Jod in dieser Lösung erhält.

Arbeitet man andererseits mit stärker konzentrierter Tributylphosphatlösung (z.B. 1 M) aber mit unterschüssigen Jodkonzentrationen (z.B. 0,01 M), so zeigten die Vorversuche, daß unter diesen Bedingungen ebenfalls keine reproduzierbaren Ergebnisse zu erzielen sind, da unter diesen Bedingungen nicht genügend Jodid zur Verfügung steht, um die Zersetzungsreaktion



zu unterdrücken und das Reaktionsgleichgewicht zum überwiegenen Teil nach links zu verschieben.

Somit kann in diesem System die Grenzmethode nach MCKAY nicht angewendet werden, da bei einer derart kurzen Beständigkeit keine reproduzierbaren Ergebnisse - bedingt durch die Technik der Versuchsausführung - erzielbar sind, andererseits aber gerade bei dieser Methode mit stark verdünnten Solventien bzw. geringen Jodidkonzentrationen gearbeitet werden muß, um die Bedingungen dieser Grenzmethode ($D \leq 10^{-2}$) einhalten zu können.

3.6.5.2. Die Bestimmung der Jodidligandenzahl n nach der Methode der kontinuierlichen Variation und durch konduktometrische Verteilungstitration

Wie im vorhergehenden Abschnitt 3.6.5.1. festgestellt wurde, können solche Methoden, bei denen mit stark verdünnten Lösungen gearbeitet werden muß, nicht zur Komplexaufklärung herangezogen werden. Infolgedessen können als einzige mögliche Me-

thoden nur noch die Methode der kontinuierlichen Variation und die konduktometrische Verteilungstitration angewendet werden, da hierbei 0,1 M Lösungen variiert werden können und die Extraktion mit unverdünnten organischen Lösungsmitteln ausführbar ist.

Nachfolgend wurden 0,0344 M Thallium(III)-sulfatlösungen (0,05 M schwefelsauer) und 0,0688 M Natriumjodidlösungen (0,05 M schwefelsauer) gegenläufig variiert, mit 1 M TBP, unverdünntem Cyclohexanon oder IBMK je eine Minute lang extrahiert und im Diagramm die Impulsraten gegen die variierten ml 0,0688 M Thallium(III)- bzw. Natriumjodidlösungen aufgetragen. Maxima ergeben sich beim Molverhältnis $[Tl^{3+}] : [J^-] = 1 : 3$ bei der TBP-Extraktion und beim Molverhältnis 1 : 4 bei der Extraktion mit Cyclohexanon und IBMK (s. Abb. 64a, 65a und 66a).

In einer zweiten Versuchsreihe wurden 0,02 M Thallium(III)- und Jodidlösungen gegenläufig variiert und in einem aliquoten Teil der organischen Phase nach dem Verdünnen mit Methanol durch potentiometrische Titration mit 0,01 M Silbernitratlösung der Jodidgehalt bestimmt. In einem zweiten Diagramm wurde die so ermittelte Jodidkonzentration der organischen Phase gegen das Molverhältnis der wäßrigen Phase aufgetragen (s. Abb. 64b, 65b, 66b). Die erhaltenen Maxima stimmen völlig mit denen aus den obigen Messungen der Impulsraten überein, womit sich die Ergebnisse an die bei der Extraktion aus chlorid- und bromidhaltiger Lö-

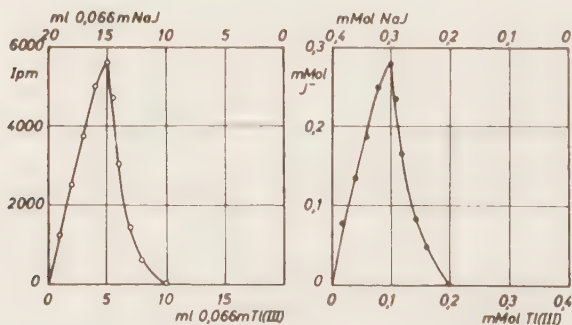


Abb. 64 Extraktion von Thallium(III)-jodid mit Tributylphosphat in kontinuierlicher Variation

sung gefundenen Werte anschließen. Thallium(III) wird aus jodidhaltiger Lösung mit Tributylphosphat in der Form des neutralen TlJ_3 -Komplexes, mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon dagegen als anionischer $[\text{TlJ}_4]^-$ -Komplex extrahiert.

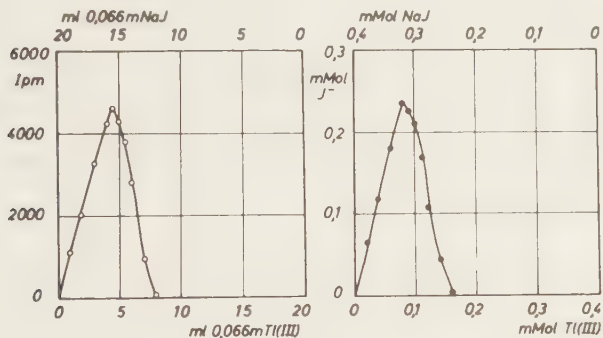


Abb.65 Extraktion von Thallium(III)-jodid mit Cyclohexanon in kontinuierlicher Variation

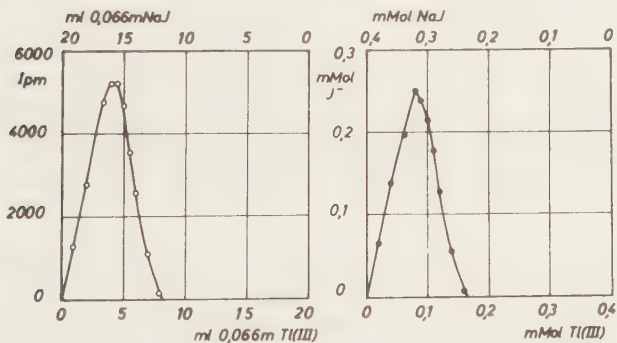


Abb.66 Extraktion von Thallium(III)-jodid mit Isobutylmethylketon in kontinuierlicher Variation

Eine Besonderheit wird bei der potentiometrischen Titration des Jodidgehaltes der Tributylphosphatphase beobachtet. Der potentiometrische Titrationsverlauf ist durch zwei Maxima gekennzeichnet, die sich im Verhältnis wie 2 : 1 gegenüberstehen, d.h. sobald 2/3 des gesamten Jodids mit Silbernitrat umgesetzt sind,

ergibt sich ein Maximum, auf das nach einem weiteren Drittel Jodid noch ein zweites Maximum folgt. Mit Tributylphosphat extrahiertes Thallium(III)-jodid verhält sich bei der potentiometrischen Titration mit Silbernitrat wie ein binärer Elektrolyt. Es ergeben sich zwei Potentialsprünge. Aus der Tatsache, daß alles Jodid - wenn auch in zwei Stufen - mit Silbernitrat titriert wird, kann geschlossen werden, daß das Thallium dreiwertig geladen in den organischen Komplex eingebaut wird. Offensichtlich aber sind die drei Jodidionen mit unterschiedlicher Festigkeit im Komplex gebunden, und zwar sind zwei Jodidionen in lockerer Bindung zum Thallium als das dritte, so daß die Titration in zwei Stufen erfolgt.

Zum Vergleich dazu wurde präparativ hergestelltes "Thallium(III)-jodid" ($\text{TlJ} \cdot \text{J}_2$) [73] in Methanol gelöst und der Jodidgehalt ebenfalls durch potentiometrische Titration bestimmt. Hierbei ergab sich jedoch nur ein Potentialsprung, sobald etwa $\frac{1}{3}$ des äquivalenten Jodids umgesetzt war. Während somit im festen "Thallium(III)-jodid" das Thallium zum überwiegenden Teil in der einwertigen Form vorliegt, ist in dem mit Tributylphosphat extrahierten Thallium(III)-jodidkomplex - vorgelegt als $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ in der wäßrigen Phase - der dreiwertige Ladungszustand offensichtlich durch den koordinativen Eingriff des organischen Solvens stabilisiert. Die Tendenz des dreiwertigen Thalliums bei der Reaktion mit Jodid in den einwertigen Ladungszustand überzugehen, ist unter diesen Bedingungen stark zurückgedrängt.

Zur Sicherstellung der Ergebnisse wurde das während der potentiometrischen Titration ausgefällte Silberjodid über eine Glasfritte G 4 abgesaugt, der Niederschlag gewaschen, bei 110°C getrocknet und ausgewogen. Die Auswaagen des Silberjodids stimmten völlig mit den zu erwartenden äquivalenten Mengen von extrahiertem Thallium(III)-jodid überein. 3 ml einer 0,02 M Thallium(III)-jodidlösung sind 21,06 mg Silberjodid äquivalent. In drei Auswaagen wurden erhalten 21,34; 22,00 und 22,69 mg Silberjodid.

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde noch der Versuch unternommen, den mit Tributylphosphat extrahierten Thallium(III)-jodidkomplex mit 1,10-Phenanthrolin als $\text{Tl}(\text{phen})\text{J}_3$ auszufällen,

um anschließend den bei 90°C getrockneten Niederschlag auszuwiegen [74].

Dazu wurden 20 ml einer 0,005 M Thallium(III)-sulfatlösung mit 5 ml 7 M Natriumjodidlösung und 2 ml 0,5 M Schwefelsäure versetzt und mit 1 M TBP-Lösung in Isooktan extrahiert. Nach der Phasentrennung wurden zu 10 ml der organischen Phase 5 ml 0,5 M 1,10-Phenanthrolinlösung in absolutem Methanol hinzugegeben, 2 Stunden auf dem Wasserbad digeriert, durch Glasfiltertiegel filtriert, 5 Stunden bei 90°C getrocknet und anschließend ausgewogen. Die Ergebnisse stimmen gut mit den geforderten äquivalenten Mengen von extrahiertem TlJ_3 überein. Theoretisch werden gefordert 78,3 mg $Tl(phen)J_3$. Ausgewogen wurden 76,5; 77,0; 77,2 und 76,0 mg.

Anschließend wurde nun in diesem System die konduktometrische Verteilungstitration angewendet. Zur Ausführung der Versuche wurden in ein 50 ml-Zentrifugenglas 3 ml 0,05 M $Tl_2(SO_4)_3$ -Lösung und 2 ml 0,5 M H_2SO_4 vorgelegt, mit 15 ml unverdünntem Tributylphosphat überschichtet und die Verteilungstitrationen durch sukzessive Zugabe einer 0,1 M NaJ-Lösung ausgeführt. Nach Durchmischen der Phasen wurde zentrifugiert und die Leitfähigkeit mit der Philips Meßbrücke GM 4249 und einer geeichten Tauchzelle ($F = 0,77$) gemessen. Abb.67 enthält die Titrationskurve, deren Verlauf zwar keine eindeutige Festlegung der Knickpunkte ermöglicht, dem Typ nach aber solchen Titrationskurven angehört, denen die Bildung zweier Komplexe zu-

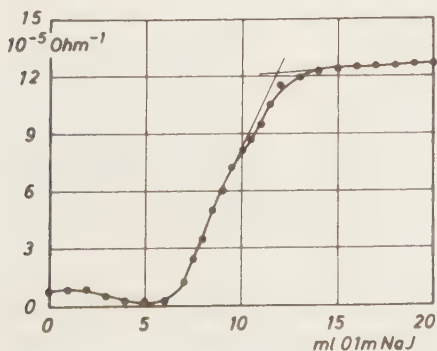


Abb.67 Konduktometrische Verteilungstitration von Tl^{3+} mit J^- in TBP. Vorgelegt: 3 ml 0,05 M $Tl_2(SO_4)_3$, 15 ml unverdünntes TBP

grunde liegt, wie dies auch bei der Verteilungstitration von Thallium(III)-chlorid (Abb.49) und Indium(III)-thiocyanat (Abb.37) mit unverdünntem Tributylphosphat beobachtet werden konnte. Offensichtlich werden neben dem neutralen Thallium(III)-jodid auch noch anionische Jodokomplexe extrahiert, über deren Zusammensetzung auf Grund dieser Untersuchungen allerdings keine eindeutigen Angaben gemacht werden können, da durch eventuellen teilweisen Zerfall von Thallium(III)-jodid im Verlauf der Titration (Titrationsdauer etwa 1 Stunde) möglicherweise auch anionische Jodothallat(I)-komplexe in der organischen Phase ausgebildet werden können.

In den beiden nächsten Meßreihen wurde die konduktometrische Verteilungstitration in Gegenwart von unverdünntem Cyclohexanon oder Isobutylmethylketon ausgeführt. In ein 50 ml-Zentrifugenglas wurden 3 ml 0,005 M $Tl_2(SO_4)_3$ und 5 ml 5 M H_2SO_4 vorgelegt, mit 10 ml unverdünntem Cyclohexanon überschichtet und mit 0,01 M NaJ-Lösung titriert. Zur Extraktion mit Isobutylmethylketon wurden in einer letzten Meßreihe 3 ml 0,05 M $Tl_2(SO_4)_3$ und 15 ml konzentrierte Salpetersäure vorgelegt, mit 10 ml reinem IBMK überschichtet und mit 0,1 M NaJ-Lösung titriert.

Die Meßergebnisse dieser beiden konduktometrischen Verteilungstitrationen sind in den Abb.68 und 69 wiedergegeben. Für beide Kurven resultiert beim Verhältnis $[Tl^{3+}] : [J^-] = 1 : 4$ ein

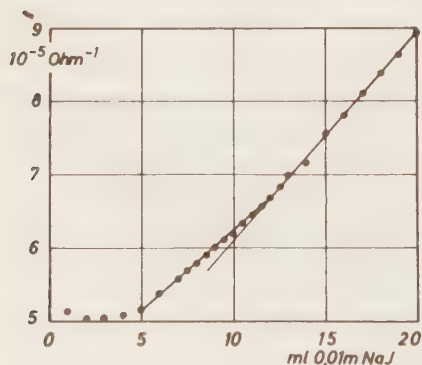


Abb.68 Konduktometrische Verteilungstitration von Tl^{3+} mit J^- in Cyclohexanon. Vorgelegt: 3 ml 0,005M $Tl_2(SO_4)_3$, 5 ml 5M H_2SO_4 , 10 ml unverdünntes Cyclohexanon

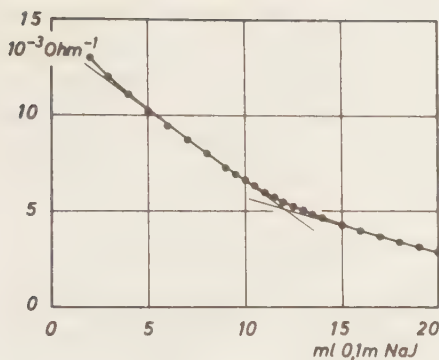


Abb.69 Konduktometrische Verteilungstitration von Tl^{3+} mit J^- in IBMK. Vorgelegt: 3 ml 0,05M $Tl_2(SO_4)_3$, 15 ml konz. HNO_3 und 10 ml unverdünntes IBMK

allerdings nur schwach erkennbarer Knickpunkt. Somit stehen diese Untersuchungen im Einklang mit den Ergebnissen aus der kontinuierlichen Variation, bei denen ebenfalls die Jodidligandenzahlen bei der Extraktion mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon zu $n = 4$ ermittelt wurden.

3.6.5.3. Vergleich der Absorptionsspektren

Abschließend wurden die Absorptionsspektren des mit Tributylphosphat extrahierten Komplexes mit denen durch Auflösen von präparativ hergestelltem "Thallium(III)-jodid" ($TlJ \cdot J_2$, s.S. 106), Thallium(I)-jodid und molekularem Jod in mit Isooktan verdünnten Tributylphosphatlösungen verglichen, um eventuell eine ergänzende Aussage über die Bindungsverhältnisse zu erhalten.

Dazu wurden 20 ml einer Lösung von 0,005 M Thallium(III)-sulfat mit 5 ml 1 M Natriumjodidlösung versetzt und sofort mit 1 M Tributylphosphatlösung in Isooktan 1 Minute lang extrahiert. Unter diesen Bedingungen wird das vorgelegte Thallium zu > 99% extrahiert.

Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums wurde die organische Phase mit Isooktan auf das 125fache verdünnt und das Spektrum im Bereich von 200 - 700 nm mit dem Gerät PMQII der Firma Carl Zeiss aufgenommen. Das Absorptionsspektrum (Kurve 1 in Abb.70) zeigt bei 250 nm ein Hauptmaximum mit einer Schulter bei 285 nm und ein Nebenmaximum bei 375 nm mit einer Schulter bei 510 nm. Zum Vergleich dazu wurden die Spektren von Lösungen aufgenommen, die

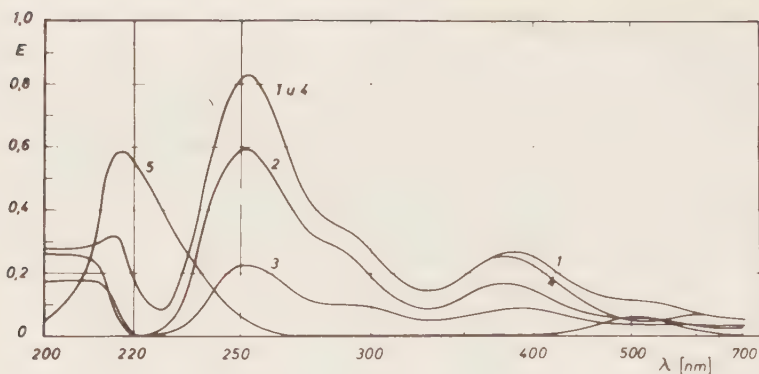


Abb.70 Absorptionsspektren von Thallium(I)-jodid, Thallium(III)-jodid und molekularem Jod in mit Isooktan verdünntem Tributylphosphat

durch Auflösen von präparativ hergestelltem Thallium(III)- und Thallium(I)-jodid in verdünntem TBP erhalten wurden. Dabei betrug die Endkonzentration der gemessenen organischen Phase 0,008 M Thallium(III)-jodid in 0,004 M TBP. Wie den Kurven 2 und 3 der Abb.70 zu entnehmen ist, sind die Absorptionsspektren identisch mit den Spektren der Kurve 1. Damit muß angenommen werden, daß das Absorptionsspektrum hauptsächlich durch den mit Thallium(I)-jodid und TBP gebildeten Komplex bestimmt wird und daß das in zweiter Sphäre gebundene Jodid keinen entscheidenden Einfluß auf das Elektronensystem mehr ausüben kann. Kurve 4 zeigt das Absorptionsspektrum von Kurve 2 (TlJ₃·J₂ gelöst in TBP) gemessen gegen die äquivalente Menge Jod, gelöst in 0,004 M TBP. Das Absorptionsspektrum bleibt vollständig erhalten. Es verschwindet lediglich die schwache Schulter bei 510 nm. Dieses ist erklärlich, da sich dieses Maximum mit dem Absorptionsspektrum von reinem Jod (0,004 M J₂ in 0,004 M TBP, Kurve 5) in diesem Bereich überschneidet, da die Absorptionskurve von Jod außer dem Hauptmaximum bei 217 nm noch ein schwaches Maximum bei 520 nm enthält.

Es kann daher auch an Hand der Absorptionsspektren angenommen werden, daß die Jodidionen in dem mit TBP extrahierten Thallium(III)-komplex in zwei verschiedenen Bindungszuständen in den Komplex eingebaut werden, und zwar stehen zwei Jodidionen

in einer lockereren Bindung zum Thallium als das dritte, so daß für das Elektronenresonanzsystem nur eine Thallium-Jodid-Bindung verantwortlich ist, wodurch die charakteristischen Maxima sowohl beim Thallium(I)- wie auch beim Thallium(III)-jodidkomplex miteinander identisch sind.

3.6.6. Zusammenstellung der Komplexdaten extrahierter Thallium(III)-verbindungen

Die Berechnung der heterogenen Bildungskonstanten K_D erfolgte nach den in den Abschnitten 2.3.4. und 3.4.6. erläuterten Methoden, wonach die Gleichgewichtskonstante sowohl aus den Meßwerten der logarithmischen Methode als auch aus denen der Geradenmethode berechnet werden kann. Tab.11 gibt eine Aufstellung der erzielten Versuchsergebnisse, wobei auch die aus 0,05 M schwefelsauren Lösungen erhaltenen K_D -Werte angeführt sind.

Extrahierte Verbindung	Gleichgewichtskonstante K_D		Methode
	aus der Halogenidligandenzahl	aus der Solvensligandenzahl	
$TlCl_3 \cdot 1TBP$	$3,9 \times 10^2$	$1,2 \times 10^2$	b
$[TlCl_4]^- \cdot 2TBP$		1,6	b
$[TlCl_4]^- \cdot 2Cyclo$	$1,1 \times 10^{-1}$	$4,3 \times 10^{-2}$	b
	$4,7 \times 10^{-1}$		a
$[TlCl_4]^- \cdot 2IBMK$	1,0	5,0	a ⁺
$TlBr_3 \cdot 1TBP$	$1,0 \times 10^2$	$3,0 \times 10^3$	b
$[TlBr_4]^- \cdot 2TBP$		$4,5 \times 10^3$	b
$[TlBr_4]^- \cdot 2Cyclo$	$7,0 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-1}$	b
		$2,5 \times 10^{-1}$	a
$[TlBr_4]^- \cdot 2IBMK$	$3,3 \times 10^{-2}$		b
		$4,3 \times 10^{-1}$	a

(a) logarithmische Methode (b) Geradenmethode ⁺Extraktion aus 0,5M H_2SO_4 der wäßrigen Phase

Tab.11 Zusammenstellung der Komplexdaten extrahierter Thallium(III)-verbindungen

3.7. Das Extraktionsverhalten von Aluminium(III) bei der Verteilung zwischen wäßriger Phase und organischen Solventien

Wie aus den Untersuchungen von SPECKER et al. [115,116,118] hervorgeht, zeigt das Aluminium(III) keine Neigung, sich aus schwach oder stark sauren chloridhaltigen Lösungen mit koordinationsfähigen organischen Solventien extrahieren zu lassen. Eine gewisse Tendenz zur Verteilung besteht nur bei der Extraktion aus thiocyanathaltigen wäßrigen Lösungen [112].

Um aber zu einem abschließenden Gesamtbild über das Extraktionsverhalten der Elemente der dritten Hauptgruppe des Periodensystems zu kommen, wurde auch das Aluminium mit in die Untersuchungen einbezogen und die Größe der Verteilungskoeffizienten bei der Extraktion mit Tributylphosphat aus chlorid-, bromid-, jodid- und thiocyanathaltigen wäßrigen Lösungen bestimmt.

Für die nachfolgenden Versuche zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurde von einer schwachsauren 1 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung ausgegangen. Zu 1 ml dieser Lösung wurden 8 ml 10 M H_2SO_4 , 3ml 10 M LiCl -, 10 M LiBr - oder 5 ml 7,9 M NaJ -Lösung hinzugegeben, mit Wasser auf $V_w = 20$ ml ergänzt und dann die Verteilungen mit 20 ml 1 M TBP in Benzol ausgeführt. Nach der Verteilung wurden in aliquoten Teilen der organischen Phasen die Aluminiumgehalte nach der Reextraktion photometrisch mit Eriochromcyanin bestimmt und die Verteilungskoeffizienten errechnet. Für die drei Halogenide ergibt sich ein und dasselbe Bild: Aluminium wird aus chlorid-, bromid- oder jodidhaltigen wäßrigen Lösungen praktisch nicht extrahiert. In dem untersuchten Bereich liegt der Verteilungskoeffizient bei $D \leq 3 \times 10^{-4}$, d.h. unter optimalen Bedingungen befindet sich nach der Extraktion aus 0,1 M Aluminium(III)-lösungen höchstens 0,01% des vorgegebenen Aluminiums in der organischen Phase.

Im Anschluß daran wurde die Extraktion aus ammoniumthiocyanathaltiger wäßriger Lösung untersucht. Nach Vorgabe von 1 ml 1 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wurde in der schwachsauren wäßrigen Phase ($V_w = 20$ ml) die Ammoniumthiocyanatkonzentration durch sukzessive Zugabe einer 8,8 M NH_4SCN -Lösung im Bereich von 0,88 bis 7,05 M variiert und mit je 20 ml 1 M TBP in Benzol die Extraktion ausge-

führt. Die Ergebnisse sind in Tab.12 wiedergegeben. Im untersuchten Konzentrationsbereich nimmt der Verteilungskoeffizient von $D = 0,01$ bis $1,0$ stetig zu. Nach einer einmaligen Ausschüttelung einer $0,1$ M Aluminium(III)-Lösung aus 7 K wäßriger Ammoniumthiocyanatlösung mit 1 M Tributylphosphat befindet sich aber erst die Hälfte des vorgelegten Aluminiums in der organischen Phase. Somit sind in diesem System, analytisch verwertbare Ergebnisse ($E > 99\%$) nur mit Hilfe einer multiplikativen Verteilung mit mindestens 10 Verteilungsschritten zu erzielen.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurden daher beim Aluminium keine darüber hinausgehenden Untersuchungen durchgeführt.

ml $0,88$ M NH_4SCN vorgelegt	$[\text{NH}_4\text{SCN}]_w$ Mol/l	D
2	0,88	$1,2 \times 10^{-2}$
4	1,76	$8,7 \times 10^{-2}$
6	2,64	$2,1 \times 10^{-1}$
8	3,52	$2,7 \times 10^{-1}$
10	4,40	$6,9 \times 10^{-1}$
12	5,30	$9,9 \times 10^{-1}$
14	6,20	$9,9 \times 10^{-1}$
16	7,05	1,1

Tab.12 Verteilung von Aluminium(III) zwischen wäßriger ammoniumthiocyanathaltiger Phase und 1 M Tributylphosphat. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Thiocyanatkonzentration der wäßrigen Phase

4. Diskussion

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, welche Vorgänge sich bei der Verteilung von Aluminium(III), Gallium(III), Indium(III) und Thallium(III) zwischen halogenid- oder thiocyanathaltiger wäßriger Lösung und den drei koordinationsfähigen organischen Solventien Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon abspielen und welche chemischen Individuen daran beteiligt sind. Dabei erschien es im Hinblick auf eine analytische Verwendbarkeit dieser Extraktionssysteme angebracht, in einleitenden Versuchen zunächst die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von verschiedenen Konzentrationsparametern der wäßrigen Phase zu untersuchen.

Aus diesem Grund wurde die Verteilung von Gallium(III) und Indium(III) in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration ($1 - 5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) der halogenidhaltigen wäßrigen Phase bestimmt, wodurch mit zunehmender Acidität der wäßrigen Phase eine Steigerung der Verteilungskoeffizienten um etwa vier Zehnerpotenzen erreicht wird und damit die Verteilung aus dem Gebiet kleiner und analytisch nicht verwendbarer Verteilungsschritte in das Gebiet hoher Verteilungskoeffizienten geführt wird. Beim Thallium(III) wurden die Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Halogenidkonzentration ($0,01 - 10 \text{ M}$) der schwachsauren wäßrigen Phase ($\text{pH } 1,0$) bestimmt, da in diesem System auch unter diesen Bedingungen - ohne Ansäuern der wäßrigen Phase - hohe Verteilungskoeffizienten erzielt werden. Die so erhaltenen Extraktionskurven $\lg D = f(\lg c_{\text{H}^+}, \text{Hal})$ besitzen in auffälliger Weise das gleiche formale Bild, da im Verlauf zunehmender Säure- bzw. Halogenidkonzentration in allen Systemen ein Maximum der Verteilung erreicht wird.

Von den untersuchten Elementen bildet das Aluminium jedoch eine Ausnahme, da es sich aus halogenidhaltigen schwach- oder starksauren wäßrigen Lösungen praktisch nicht verteilen läßt ($D = 10^{-4}$) und aus thiocyanathaltiger wäßriger Lösung unter optimalen Bedingungen auch nur mäßig extrahiert wird ($D = 1$) [112, 115, 116, 118]. Aus diesem Grund wurden beim Aluminium keine weiteren Untersuchungen zur Komplexaufklärung ausgeführt.

Auf Grund der Ergebnisse werden die Untersuchungen von HARTKAMP und SPECKER [40-42] bestätigt. Bei den Elementen Indium und Gallium kehrt sich die Richtung des Trennvorganges bei der Extraktion mit koordinationsfähigen organischen Solventien beim Übergang vom Chlorid zum Jodid um, d.h. Indium läßt sich aus jodidhaltiger und Gallium aus chloridhaltiger starksaurer wäßriger Lösung mit hohen Verteilungskoeffizienten extrahieren.

Bei der Gallium(III)- und Indium(III)-extraktion aus thiocyanathaltigen wäßrigen Lösungen nimmt - im Gegensatz zu der Extraktion aus halogenidhaltiger Lösung - die Verteilung mit steigender Säurekonzentration ab. Allerdings werden bei der Extraktion in Gegenwart hoher Thiocyanatkonzentrationen der schwachsauren wäßrigen Phase ähnlich große Verteilungskoeffizienten erreicht wie bei der Extraktion aus chlorid- bzw. jodidhaltigen sauren wäßrigen Lösungen. Offensichtlich wird mit zunehmender Acidität der wäßrigen Phase aus dem Ammoniumthiocyanat Rhodanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, die sehr stark blind extrahiert wird, wie BOCK [10] in Untersuchungen mit Diäthyläther zeigen konnte.

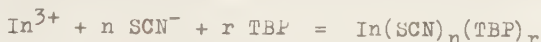
Im Fall der Indium(III)-extraktion wurde die Verteilung auch in Abhängigkeit von der vorgelegten Indiumkonzentration der wäßrigen Phase (4×10^{-3} - 5×10^{-1} M) untersucht. Wie die Ergebnisse zeigen, ist der Verteilungskoeffizient in diesem Konzentrationsbereich noch nicht konstant, wie es unter idealen Bedingungen an Hand des NERNSTschen Verteilungssatzes erwartet werden kann, wenn die Substanz unter Beibehaltung ihrer Molekülgröße auf die beiden Lösungsmittel verteilt wird. Die negative Steigung der Verteilungskurven $\lg D = f(\lg c_{\text{In}^{3+}})$ verweist vielmehr auf die Existenz polymerer hydratisierter Indiumkomplexe in der wäßrigen Lösung, die im Verlauf des Extraktionsvorganges zerstört werden und als einkernige Komplexe in solvatisierter Form in die organische Phase gelangen. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Untersuchungen von IRVING und ROSSOTTI [52], die in analoger Weise bei der Indium(III)-extraktion aus jodidhaltiger wäßriger Lösung mit Isobutylmethylketon auch erst unterhalb einer Indiumkonzentration von $\leq 10^{-3}$ M konstante Verteilungskoeffizienten erhalten konnten.

Das Komplexbildungsvermögen der in dieser Arbeit verwendeten organischen Solventien - Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon - beruht auf der Anwesenheit des koordinationsfähigen Sauerstoffatoms in der Carbonyl- bzw. Phosphorylgruppe. Die Reaktion zwischen diesen aktiven organischen Solventien und den Metallhalogeniden beruht somit auf der Donator-Acceptorwirkung zwischen Lewis-Base und Lewis-Säure. Infolge des induktiven Effektes der in der Tributylphosphatmolekel vorhandenen drei Butylgruppen wird in diesem Solvens die Polarisierung der P=O-Gruppe wesentlich verstärkt, womit sich die größere Extraktionswirkung von Tributylphosphat gegenüber Isobutylmethylketon und Cyclohexanon erklären läßt.

Für die Metallhalogenidextraktionssysteme wird als einleitender Schritt zur Bildung einer extrahierbaren Spezies die Entfernung von koordinativ gebundenen Wassermolekeln bzw. die Verdrängung anorganischer Liganden angenommen. Infolgedessen wird ein extraktionsaktiveres organisches Solvens in der Lage sein, mehr anorganische Liganden zu substituieren als ein weniger aktives, da in den meisten Fällen die Summe der Halogenid- und Solvensliganden aus Gründen der Koordination in der Regel konstant bleibt.

Auch in den untersuchten Systemen konnte diese Überlegung teilweise bestätigt werden. Bei der Verteilung von Gallium(III) und Indium(III) wurden in Abhängigkeit von der Thiocyanatkonzentration der wäßrigen Phase zwei Komplexe identifiziert, nämlich der neutrale Komplex $M(SCN)_3 \cdot 2TBP$ und der anionische $[M(SCN)_4]^-$. 2TBP. Dabei konnte für die Bestimmung der Thiocyanatligandenanzahlen bei der Indium(III)-extraktion auch die Methode der kontinuierlichen Variation zur Identifizierung beider Komplexe herangezogen werden. In solchen Fällen nämlich, in denen die Maxima der Extraktionskurven des JOB-Diagrammes von Metall (M) und Ligand (L) an verschiedenen Stellen auf der Abszisse liegen, kann die Existenz zweier Extraktionsmechanismen angenommen werden, so daß im Bereich des Thiocyanatüberschusses - zu Beginn der Meßreihe - das anionische $[In(SCN)_4]^-$ und dann im Verlauf der kontinuierlichen Variation bei unterschüssiger Thiocyanatkonzentration das neutrale $In(SCN)_3$ extrahiert wird. Auf Grund dieser

Überlegungen kann deshalb bei Herabsetzung der Tributylphosphat-konzentration in der organischen Phase die Extraktion des an-ionischen Komplexes unterstützt werden, da das organische Sol-vens aktiv an der Einstellung der Gleichgewichtsreaktion



beteiligt ist. Aus diesem Grund wurden die Extraktionskurven aus der kontinuierlichen Variation bei vier verschiedenen Sol-venskonzentrationen - 1,0; 0,2; 0,15 und 0,1 M TBP - aufgenom-men. Wie aus den Ergebnissen (s. Abb. 38) hervorgeht, verschiebt sich das Maximum eindeutig vom Verhältnis $[\text{In}^{3+}] : [\text{SCN}^{-}] = 1 : 3$ zum Verhältnis 1 : 4, wobei bei der Extraktion mit 0,2 und 0,15 M TBP die Maxima aus den Indium- und Thiocyanatex-traktionskurven nicht mehr übereinanderliegen, was dafür ein Beweis ist, daß unter diesen Bedingungen zwei Reaktionsmecha-nismen parallel zueinander die Verteilung beherrschen.

Dagegen konnte bei der Extraktion von Gallium(III) und In-dium(III) aus halogenidhaltigen wäßrigen Lösungen nur ein Ex-traktionsmechanismus nachgewiesen werden. In allen Fällen wur-de für den in die organische Phase gelangenden Metallkomplex die anionische Verbindung Tetrahalogenometallat(III) identifi-ziert, die durch zwei Solvensmolekeln koordiniert ist.

Diese Ergebnisse knüpfen in völlig analoger Weise an das Ex-traktionsverhalten von Eisen(III) an. Auch bei diesem dreiwert-igen Element konnten von verschiedenen Autoren [60, 68, 83, 89, 135] bei der Extraktion aus chlorid- und bromidhaltiger wäßri-ger Lösung die anionischen Komplexe $[\text{FeCl}_4]^{-} 2\text{Solvens}$ und $[\text{FeBr}_4]^{-} 2\text{Solvens}$ identifiziert werden, während an der Extrak-tion aus thiocyanathaltiger Lösung neben dem anionischen Kom-plex $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^{-} 2\text{Solvens}$ auch der neutrale Komplex $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{Solvens}$ beteiligt ist. Bei der Extraktion von Eisenthiocta-mat mit dem sehr aktiven Tributylphosphat konnte nur der Kom-plex $\text{Fe}(\text{SCN})_3 3\text{TBP}$ nachgewiesen werden [68].

Anders zeigte sich dagegen das Thallium(III) in seinem Extrak-tionsverhalten. Hierbei konnten bei der Extraktion mit Tributyl-phosphat aus chlorid- und bromidhaltiger wäßriger Lösung so-wohl der Tetrahalogenothallat(III)- als auch der neutrale Thal-

lium(III)-halogenidkomplex in der organischen Phase nachgewiesen werden. Erstaunlicherweise wird hier nun ein Wechsel in der Gesamtkoordinationszahl beobachtet, denn während der anionische Komplex in völliger Analogie zu den Gallium(III)- und Indium(III)-komplexen mit zwei Tributylphosphatmolekeln koordiniert wird, ist in dem neutralen Komplex nur eine Tributylphosphatmolekel koordinativ gebunden. Mit den beiden schwächeren Solventien Cyclohexanon und Isobutylmethylketon konnte dagegen nur der anionische Komplex in allen Halogenidkonzentrationsbereichen der wäßrigen Phase nachgewiesen werden.

Von anderer Seite wurde für die Zusammensetzung des extrahierten Thallium(III)-komplexes auch die Solvensligandenzahl 2 für den neutralen Komplex [76] und 3 für den anionischen Komplex [97,124,131] angegeben.

In den genannten Untersuchungen benutzten KUZIN und CHUCHALIN [76] zur Bestimmung der Solvensligandenzahl die logarithmische Methode nach McKAY. Vorgelegt wurden in der wäßrigen Phase 0,001 M $TlCl_3$ und 0,007 M NaCl in 0,5 M H_2SO_4 , und in der organischen Phase wurde die TBP-Konzentration im Bereich von 0,08 bis 0,2 M in n-Dekan variiert. Die nach dem McKAYschen Diagramm erhaltene Gerade besitzt die Steigung $\tan \alpha = 2$, entsprechend einer Solvensligandenzahl von $r = 2$. Unter den Bedingungen, wie sie in dieser Versuchsreihe in der wäßrigen Phase gegeben waren ($[Tl^{3+}]:[Cl^-] = 1:10$), wird sich aber auf Grund der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit nicht das neutrale $TlCl_3$ sondern das anionische $[TlCl_4]^-$ mit den zwei Tributylphosphatmolekeln koordinieren, da der vorgelegte zehnfache Chloridüberschuß der wäßrigen Phase zur Bildung des anionischen $[TlCl_4]^-$ -Komplexes hinreichend groß genug ist. Offensichtlich beruht somit diese Angabe zur Komplexzusammensetzung auf der falschen Interpretation der eigenen Ergebnisse obiger Autoren.

In der Arbeit von VENKATESWARLU und CHARAN DAS [131] wird die Zusammensetzung des extrahierten Thallium(III)-komplexes zu $[TlCl_4]^- 3TBP$ bestimmt. Die Verfasser benutzten die logarithmische Methode nach McKAY und bestimmten die Verteilung von Thallium(III) zwischen hochkonzentrierten (1 - 10 M HCl) wäß-

rigen Phasen und verdünnten Tributylphosphatlösungen (5% in Benzol), wobei die in den beiden Versuchsreihen erzielten Verteilungskoeffizienten im Bereich von 10^{-1} bis 10^2 liegen. Die McKAYSche Methode kann aber nur bis zu Verteilungskoeffizienten $D \leq 10^{-2}$ angewendet werden, da bei größeren Verteilungskoeffizienten die Gleichgewichtskonzentrationen während der Versuchsreihe nicht hinreichend genug konstant bleiben, so daß die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der McKAYSchen Methode nicht mehr gegeben sind. Aus dem abgebildeten McKAYSchen Diagramm zur Bestimmung der Halogenidligandenzahl resultiert eine Gerade mit der Steigung $\tan \alpha = 2,7$, was der Ableitung der McKAYSchen Methode zufolge einer Halogenidligandenzahl von $n = 3$ entspräche. Auf welche Weise die Verfasser zu der angegebenen Chloridligandenzahl von $n = 4$ gelangen, kann an Hand der wiedergegebenen Ergebnisse nicht geklärt werden. Außerdem muß darauf hingewiesen werden, daß auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit (s.S.82) die Methode nach McKAY zur Bestimmung von n bei der Extraktion mit stärker verdünnten Solventien in den Bereichen höherer Chloridkonzentrationen nicht verwendet werden darf, da die Verteilungskurve Maxima und Minima durchläuft, sobald ein Verhältnis $[Tl^{3+}] : [Cl^-] = 1 : 4$ der wäßrigen Phase überschritten wird, so daß die Methode in solchen Fällen zu keinem sinnvollen Ergebnis führt.

Von SPECKLER und PAPPERT [97,124] wurden ebenfalls Untersuchungen zur Bestimmung der Solvensligandenzahlen für die sich mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon aus chlorid-, bromid- und jodidhaltigen wäßrigen Lösungen bilden den Thallium(III)-komplexe ausgeführt. Auf Grund ihrer mit Hilfe der McKAYSchen Methode gewonnenen Ergebnisse werden die Thallium(III)-halogenide entweder als neutrales Thallium(III)-halogenid mit einer Solvensmolekel oder bei überschüssigen Halogenidionen als Tetrahalogenothallat(III) mit drei Solvensmolekeln extrahiert. In der vorliegenden Arbeit konnten dagegen nur mit Tributylphosphat die neutralen Komplexe $TlCl_3 \cdot 1TBP$ und $TlBr_3 \cdot 1TBP$ und darüber hinaus die anionischen Komplexe $[TlCl_4]^- \cdot 2\text{Solvens}$ und $[TlBr_4]^- \cdot 2\text{Solvens}$ identifiziert werden, während die Bestimmung der anderen angegebenen Komplexe nicht gelang.

Die Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Thallium(III)-jodid wurden mit Hilfe von Tracern ($^{204}\text{Thallium}$) ausgeführt, da das Thallium(III)-jodid in wäßriger Lösung sofort in Thallium(I)-jodid und Jod zerfällt, so daß die Reextraktion der organischen Phase als analytisches Hilfsmittel von vornherein ausschied.

Um entscheiden zu können, ob die logarithmische Methode nach McKAY in diesem System zur Komplexaufklärung verwendet werden konnte, mußte in Vorversuchen sicher gestellt werden, ob der Verteilungskoeffizient bei der Verteilung zwischen verdünnten Lösungen in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer konstant ist oder ob mit Nebenreaktionen gerechnet werden mußte. Dabei ergab sich, daß die Verteilung mit zunehmender Extraktionsdauer stark rückläufig ist, da in steter Berührung mit der wäßrigen Phase das Thallium(III)-jodid der organischen Phase mit fortschreitender Ausschüttelung wieder zersetzt wird. Nach der Zersetzung gelangt das Thallium(I)-jodid wieder in die wäßrige Phase, da es sich nur sehr schlecht extrahieren läßt und in wäßriger Lösung sehr schwer löslich ist. Das gebildete Jod bleibt dagegen in der organischen Phase, so daß mit fortschreitender Ausschüttelung die organische Phase die typisch dunkelrote Farbe annimmt, die man auch bei der Auflösung von reinem Jod in dieser Lösung erhält.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse wurden so ausgewertet, daß in halblogarithmischem Maßstab (s. Abb. 63) die Impulsrate gegen die Extraktionszeit aufgetragen wurde, um auf diese Weise entscheiden zu können, ob die Zersetzung mit Hilfe einer e-Funktion beschrieben werden kann. Da eindeutig eine Gerade erhalten wird, muß dem Zerfall eine e-Funktion zugrunde liegen.

Auf Grund dieser Ergebnisse mußte die McKAYSche Methode als analytisches Hilfsmittel für die weiteren Untersuchungen ausscheiden. Daher standen nur noch die Methode der kontinuierlichen Variation und die konduktometrische Verteilungstitration zur Verfügung, da hierbei 0,1 M Thallium(III)- und Jodidlösungen variiert werden können und die Extraktionen mit unverdünnten organischen Solventien ausführbar sind. Nach der Verteilung wurden die Impulsraten und Leitfähigkeiten direkt in der organischen Phase ohne Verdünnungsschritt bestimmt und der Jodid-

gehalt nach dem Verdünnen mit Methanol durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat bestimmt.

Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse deuten auf die Existenz des neutralen Thallium(III)-jodids in der unverdünnten Tributylphosphatphase hin, während im Cyclohexanon und Isobutylmethylketon nach der Verteilung das anionische Tetrajodothallat(III) vorliegt. Die Ergebnisse der konduktometrischen Verteilungstitration weisen bei der Tributylphosphatextraktion ferner auch darauf hin, daß neben dem neutralen TlJ_3 auch das anionische $[TlJ_4]^-$ in der organischen Phase gebildet wird. Allerdings muß betont werden, daß dies Ergebnis nicht eindeutig sichergestellt werden konnte.

Bei der potentiometrischen Titration des Jodidgehaltes der Tributylphosphatphase wurde die Beobachtung gemacht, daß der Titrationsverlauf durch zwei Potentialsprünge gekennzeichnet ist, die sich im Verhältnis 2 : 1 gegenüberstehen, d.h. das in die organische Phase gelangte Thallium(III)-jodid verhält sich bei der potentiometrischen Titration mit Silbernitrat wie ein binärer Elektrolyt. Aus dieser Tatsache kann daher gefolgert werden, daß das Thallium zwar dreiwertig geladen in den organischen Komplex eingebaut wird, daß aber die drei Jodidionen mit unterschiedlicher Festigkeit im Komplex gebunden sind, so daß zwei Jodidionen in einer lockereren Bindung zum Thallium stehen als das dritte und die Titration tatsächlich in zwei Stufen verläuft.

Im Gegensatz dazu wurde bei der Titration in methanolischer Lösung von präparativ hergestelltem "Thallium(III)-jodid" ($TlJ \cdot J_2$) nur ein Potentialsprung beobachtet, sobald etwa $1/3$ des äquivalenten Jodids umgesetzt war. Offensichtlich ist in dem mit Tributylphosphat extrahierten Thallium(III)-jodidkomplex der dreiwertige Ladungszustand durch den koordinativen Eingriff des organischen Lösungsmittels stabilisiert, wie es schon früher bei der Extraktion von $Cu(SCN)_2$ beobachtet wurde.

Zum weiteren Beweis des dreiwertigen Ladungszustandes wurde deshalb in einem weiteren Versuch das extrahierte Thallium(III)-jodid mit 1,10-Phenanthrolin in methanolischer Lösung als $Tl(phen)_3J_3$ ausgefällt, getrocknet und gewogen. Die erhaltenen

Auswaagen standen in vollem Einklang mit den geforderten äquivalenten Mengen.

Auch die Absorptionsspektren des extrahierten Thallium(III)-jodidkomplexes können zur Beantwortung der Bindungsverhältnisse herangezogen werden. Aus diesem Grund wurden von den mit Isooktan verdünnten organischen Phasen nach der Extraktion von Thallium(III)-jodid und von verdünnten Tributylphosphatphasen, die präparativ hergestelltes Thallium(I)- und Thallium(III)-jodid aufgelöst enthielten, die Absorptionsspektren im Bereich von 200 - 700 nm miteinander verglichen. Da eine nahezu vollständige Identität zwischen diesen Absorptionsspektren besteht (s. Abb. 70), muß angenommen werden, daß in dem dreiwertigen Thalliumkomplex für die Jodidbindungen zwei verschiedene Bindungszustände existieren. Auf Grund der Spektren kann angenommen werden, daß zwei Jodidionen in einer lockereren Bindung zum Thallium stehen als das dritte, so daß für das Elektronenresonanzsystem in erster Linie nur eine Thallium-Jodid-Bindung verantwortlich ist, wodurch die charakteristischen Absorptionsmaxima sowohl beim Thallium(I)- wie auch beim Thallium(III)-jodidkomplex miteinander identisch sind.

Die Ergebnisse der Thalliumjodidextraktionen bestätigen die bekannten Schwierigkeiten, die heute noch keine eindeutigen Aussagen der Bindungszustände im Thallium(I) - Thallium(III)-jodid - System im Festzustand und in Lösungen zulassen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Aufklärung der extrahierten Komplexe im Bereich höherer Konzentrationen das Verfahren der kontinuierlichen Variation [62,63,96], die konduktometrische Verteilungstitration [60] und die Analyse der organischen Phase herangezogen. Die im Bereich niedriger Konzentrationen verwendeten Methoden nach McKAY [44,81] und ASMUS [2,122] ermöglichen neben der Bestimmung der Ligandenzahlen noch die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_D , die im Bereich idealer Lösungen thermodynamische Konstanten darstellen. Da in der vorliegenden Arbeit im Bereich analytisch erfaßbarer Konzentrationen gearbeitet wurde, wird diese Konstanz infolge unterschiedlicher Aktivitätsverhältnisse des jeweils untersuchten Systems mit Sicherheit nicht erfüllt sein. Trotzdem sind die berechne-

ten K_D -Werte den bei willkürlichen Konzentration gewonnenen Verteilungskoeffizienten vorzuziehen, da z.B. auf diese Weise das Extraktionsvermögen verschiedener Solventien in bezug auf einen bestimmten extrahierbaren Komplex oder die Extraktionswirkung mehrerer Extraktionssysteme miteinander verglichen werden können. So geht z.B. der Unterschied in der Donatorstärke zwischen dem verwendeten Phosphorsäureester Tributylphosphat und den beiden Ketonen Cyclohexanon und Isobutylmethylketon eindeutig aus einem Vergleich der K_D -Werte analoger Extraktionssysteme hervor (z.B. s.Tab.2, Seite 41).

5. Zusammenfassung

1. Die Größe des Verteilungskoeffizienten wird bei den Elementen Aluminium(III), Gallium(III), Indium(III) und Thallium(III) in Abhängigkeit von den verschiedenen Konzentrationsparametern der wäßrigen Phase bei der Extraktion mit Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon untersucht.
2. Die Gehaltsbestimmungen der organischen Phasen erfolgte nach Reextraktion mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin für die Elemente Gallium, Indium und Thallium und mit Eriochromcyanin beim Aluminium in wäßriger Phase. Die Halogenidgehalte konnten dagegen direkt in der organischen Phase nach dem Verdünnen mit Methanol durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat bestimmt werden.
3. Die Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Thallium(III)-jodid wurden mit Hilfe von Tracern ($^{204}\text{Thallium}$, β -Strahler, $t_H=3,56$ a) oder durch Leitfähigkeitsmessungen der organischen Phase ausgeführt, da das Thallium(III)-jodid in Berührung mit der wäßrigen Phase in Thallium(I)-jodid und Jod zerfällt, so daß die Reextraktion der organischen Phase als analytisches Hilfsmittel ausschied.
4. Die Grenzmethode nach MCKAY und analog dazu auch die Geradenmethode nach ASMUS können zur Bestimmung der Halogenid- und Solvenskoordination der gebildeten Thallium(III)-jodidkomplexe nicht verwendet werden, da - entsprechend den Bedingungen dieser Methoden - die Extraktion von Thallium(III)-jodid bei Verwendung niedrig konzentrierter Ausgangslösungen in Abhängigkeit von der Extraktionszeit stark rückläufig ist. Das in der organischen Phase vorhandene Thallium(III)-jodid wird mit fortschreitender Extraktionszeit durch die stetige Berührung mit der wäßrigen Phase zer setzt. Diese Zersetzung kann mit einer e-Funktion beschrieben werden.
5. Gallium und Indium werden aus halogenidhaltigen wäßrigen Lösungen mit den drei verwendeten Solventien in der Form des anionischen Tetrahalogenometallat(III)-komplexes $([\text{GaHal}_4]^{-2\text{S}})$ extrahiert, in dem je zwei Solvensmolekeln

koordinativ gebunden sind. Bei der Extraktion aus thiocyanathaltigen wäßrigen Lösungen werden unter Verwendung von Tributylphosphat als organisches Solvens dagegen auch die neutralen Komplexe $\text{Ga}(\text{SCN})_3\text{TBP}$ und $\text{In}(\text{SCN})_3\text{TBP}$ in der organischen Phase gebildet.

6. Thallium(III) wird aus chlorid- und bromidhaltiger wäßriger Lösung mit den drei verwendeten Solventien als Tetrachloro- $([\text{TlCl}_4]^-2\text{S})$ und Tetrabromothallat(III)-komplex $([\text{TlBr}_4]^-2\text{S})$ extrahiert. In diesen Komplexen sind in Analogie zum Gallium und Indium zwei Solvensmolekeln koordinativ gebunden. Daneben werden mit Tributylphosphat auch die neutralen Thallium(III)-chlorid- $(\text{TlCl}_3\text{TBP})$ und Thallium(III)-bromidkomplexe $(\text{TlBr}_3\text{TBP})$ gebildet, in denen nur eine Tributylphosphatmolekel gebunden ist. Überraschenderweise bleibt somit beim Thallium(III) die Summe der Halogenid- und Solvensligandenzahl beim Übergang vom neutralen zum anionischen Komplex nicht konstant.
7. Die Versuche zur Bestimmung der Jodidligandenzahl des in der organischen Phase gebildeten Thallium(III)-jodidkomplexes wurden unter Verwendung unverdünnter Solventien ausgeführt. Nach der Verteilung wurden direkt in der organischen Phase die Impulsraten und Leitfähigkeiten gemessen bzw. die potentiometrischen Titrations nach dem Verdünnen mit Methanol ausgeführt. Die mit Hilfe der Methode der kontinuierlichen Variation und der konduktometrischen Verteilungstitration gewonnenen Ergebnisse beweisen die Existenz des neutralen Thallium(III)-jodidkomplexes (TlJ_3TBP) in der Tributylphosphatphase und der anionischen Tetrajodothallat(III)-komplexe in den Solventien Cyclohexanon und Isobutylmethylketon $([\text{TlJ}_4]^-x\text{S})$.
8. Durch Vergleich der Absorptionsspektren des mit Tributylphosphat extrahierten Thallium(III)-jodidkomplexes mit den Spektren, die durch Auflösen von präparativ hergestelltem Thallium(III)- und Thallium(I)-jodid in Tributylphosphat erhalten wurden, kann angenommen werden, daß für das Elektronenresonanzsystem in erster Linie nur eine Thallium-Jodid-Bindung verantwortlich ist, wodurch die charakteristi-

schen Absorptionsmaxima sowohl beim Thallium(I)- wie auch beim Thallium(III)-jodidkomplex miteinander identisch sind.

9. Aus den Versuchen der direkten potentiometrischen Titration des organischen Thallium(III)-jodidextraktes mit Silbernitrat und der direkten quantitativen Ausfällung des mit Tributylphosphat extrahierten Thallium(III)-jodidkomplexes mit 1,10-Phenanthrolin ($\text{Tl}(\text{phen})\text{J}_3$) kann geschlossen werden, daß in dem Komplex der dreiwertige Ladungszustand erhalten bleibt. Damit bestätigt sich beim Thallium(I) - Thallium(III) die schon früher beobachtete Tatsache, daß eine weniger beständige, höhere Wertigkeitsstufe in organischen Lösungsmitteln stabilisiert werden kann.
10. Bei einem Teil der untersuchten Extraktionssysteme wurden die erhaltenen Ergebnisse zur Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen zur Bestimmung der heterogenen Verteilungskonstanten herangezogen. Da die Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt werden konnten, stellen sie noch keine Konstanten im streng thermodynamischen Sinne dar.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Alimarin, P., Zolotov, Yu.A., Sukhanovskaya, A.I., Akad. Nauk SSSR, Inst. Geokhim. i Analit. Khim. 108 (1966)
- [2] Asmus, E., Z. anal. Chem. 178 (1960) 104
- [3] Asmus, E., Z. anal. Chem. 183 (1961) 321 und 401
- [4] Asmus, E., Meyer, P., Z. anal. Chem. 190 (1962) 390
- [5] Bennet, W., Irvine, J.W., Mass. Inst. Technol. Lab. of Nuclear Sci., Prog. Rept., 1953
- [6] Bent, H., French, C., J. Am. chem. Soc. 63 (1941) 568
- [7] Berry, A.J., Lowry, T.M., Goldstein, R.R., J. chem. Soc. [London] 1749 (1928)
- [8] Bjerrum, N., Kgl. danske Vidensk. Selsk. 7 (1926) 9
- [9] Bock, R., Bock, E., Z. anorg. Chem. 263 (1950) 146
- [10] Bock, R., Z. analyt. Chem. 133 (1951) 110
- [11] Bock, R., Kusche, H., Bock, E., Z. analyt. Chem. 138 (1953) 167
- [12] Bol'shakov, K.A., Seryakov, G.V., Zh. Prikl. Khim. 34 (1961) 1021
- [13] Brooks, R.R. Anal. chim. Acta [Amsterdam] 24 (1961) 456
- [14] Carlson, G., Svensk. kem. Tidskr. 70 (1958) 55
- [15] Cremer, M., Dissertation Universität Münster 1959
- [16] Day, R., Stroughton, R., J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 5662
- [17] De, A.K., Sen, K., Talanta 14 (1967) 629
- [18] Delwaulle, M.L., Bull. Soc. chim. France 1033 (1954)
- [19] Dennis, L.M., Geer, W.C., J. Amer. chem. Soc. 26 (1904) 437; Ber. 37 (1904) 961
- [20] Diamond, R.M., J. phys. Chem. 61 (1957) 1522
- [21] Diamond, R.M., J. phys. Chem. 63 (1959) 659
- [22] Dietz, R.J., Jr., Thesis M.I.T. 1958
- [23] Dietz, R.J., Mendez, J., Irvine, J.W., Radioisotopes Phys. Sci. Ind., Proc. Conf. Use, Copenhagen 415 (1960)
- [24] Doll, W., Specker, H., Z. anal. Chem. 161 (1958) 354
- [25] Dwivedi, C.D., Munski, K.N., Dey, A.K., Chemist-Analyst 55 (1966) 13
- [26] Edmonds, S.M., Birnbaum, N., J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 1471
- [27] Fischer, W., Jübermann, O., Z. anorg. Chem. 227 (1936) 227
- [28] Fischer, W., Dietz, N., Jübermann, O., Naturw. 25 (1937) 348
- [29] Fischer, W., Bock, R., Z. anorg. Chem. 249 (1942) 146
- [30] Fischer, W., Lauter, S., DBP 801 986 (1949)

- [31] Fischer, W., Harre, W., DBP 855 702 (1951)
- [32] Fischer, W., Harre, W., Angew. Chem. 64 (1952) 600
- [33] Fischer, W., Braune, G., Dietz, W., Jübermann, O., Krause, G., Niemann, K.E., Siekemeier, G., Angew. Chem. 66 (1954) 317
- [34] Fischer, W., Heitsch, H., Otto, G., DBP 1 010 061 (1955)
- [35] Fuoss, R.M., Trans. Farad. Soc. 30 (1934) 967
- [36] Goto, H., Kakikati, Y., Ichinose, N., J. chem. Soc. Japan 87 (1966) A54
- [37] Grahame, D.C., Seaborg, G.T., J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 2524
- [38] Hagenmuller, P., Compt. rend. 230 (1950) 2190
- [39] Hagiwara, K., Muraki, I., Jap. Analyst 10 (1961) 1022
- [40] Hagiwara, K., Nakane, M., Osumy, Y., Ishir, E., Miyake, Y., Jap. Analyst 10 (1961) 1379
- [41] Hartkamp, H., Specker, H., Naturw. 43 (1956) 421
- [42] Hartkamp, H., Specker, H., Angew. Chem. 68 (1956) 678
- [43] Hartkamp, H., Specker, H., Talanta 2 (1959) 67
- [44] Hesford, E., McKay, H.A.C., Trans. Farad. Soc. 54 (1958) 573
- [45] Hnilickova, M., Sommer, L., Z. anal. Chem. 193 (1963) 171
- [46] Hnilickova, M., Coll. Czech. Chem. Commun. 29 (1964) 1424
- [47] Horrocks, D.H., Voigt, A.F., J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 2440
- [48] Hoste, J., van den Berghe, H., Mikrochim. Acta [Wien] 4-6 (1956) 797
- [49] Huffmann, E.H., Beaufait, L.J., J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 3179
- [50] Irving, H.M., Rossotti, F.J.C., Analyst 77 (1952) 801
- [51] Irving, H.M., Rossotti, F.J.C., Drysdale, J.G., Nature 169 (1952) 619
- [52] Irving, H.M., Rossotti, F.J.C., J. chem. Soc. [London] 1927 (1955)
- [53] Irving, H.M., Edgington, D.N., J. inorg. nucl. Chem. 10 (1959) 306
- [54] Irving, H.M., Pierce, T.B., J. chem. Soc. [London] 2565 (1959)
- [55] Irving, H.M., Lewis, D.C., Proc. chem. Soc. 222 (1960)
- [56] Ishimori, T., Watanabe, K., Nakamura, E., Bull. chem. Soc. Japan 33 (1960) 636
- [57] Ishimori, T., Akatsu, E., Tsukuechi, K., Kobune, T., Usaba, T., Kimura, K., Onowa, G., Uchiyama, H., JAERI [Tokyo] 1106 (1966)
- [58] Ishimori, T., Nakamura, E., JAERI [Tokyo] 1047 (1963)

- [59] Ivanov, V.I., Tsintsevich, E.P., Gorokhova, A.N., Vestn. Moskov Univ. Ser. Khim. 3 (1964) 69
- [60] Jackwerth, E., Dissertation Universität Münster 1959
- [61] Jackwerth, E., Specker, H., Z. anal. Chem. 176 (1960) 81
- [62] Job, P., Compt. rend. 180 (1925) 928
- [63] Job, P., Ann. Chim. 9 (1928) 113; ibid. 6 (1936) 96
- [64] Jones, M., Innes, K., J. phys. Chem. 62 (1958) 1005
- [65] Jones, M., J. Amer. chem. Soc. 81 (1959) 4485
- [66] Kataev, G.A., Shpaer, I.S., Tr. Tomskogo Gos. Univ. Ser. Khim. 157 (1963) 271
- [67] Katzin, L.J., Gebert, E., J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 5455
- [68] Kettrup, A., Dissertation Universität Münster 1966
- [69] Kis, P.P., Orlovskij, S.T., Zh. Analit. Khim. 17 (1962) 1057
- [70] Kitahara, S., Repts. Sci. Res. Inst. [Tokyo] 24 (1948) 454
- [71] Köpselmann, R., Beer, M., Niese, S., Naumann, D., Extraktive Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe, Berlin 1960
- [72] Knox, K.L., Spinks, J.W.T., Canad. chem. Process Ind. 30 (1946) 85
- [73] Kul'ba, F.Ya., Mironov, V.E., Zh. Neorg. Khim. 2 (1957) 244
- [74] Kul'ba, F.Ya., Mironov, V.E., Zh. Neorg. Khim. 4 (1959) 627
- [75] Kuzin, I.A., Chuchalin, L.K., Khristoforov, B.S., Metody Izuch. Veshchestv. Sostava i ikh Primenenie, Akad. Nauk SSSR, Sibirsk Otd. 1 (1965) 122
- [76] Kuzin, I.A., Chuchalin, L.K., Zh. Prikl. Khim. 38 (1965) 2422
- [77] Kuznetsov, V.I., Zh. Obsch. Khim. 17 (1947) 175
- [78] Levin, I.S., Shatalova, A.A., Azarenko, T.G., Vorsina, I.A., Burtovaya-Balakireva, N.A., Rodina, T.F., Talanta 14 (1967) 801
- [79] Lewis, J., Wilkins, R.G., Modern Coordination Chemistry, New York 1960
- [80] Mazonska, D., Zeszyty Nauk. Politech. Slask, Chem. 24 (1964) 105
- [81] McKay, H.A.C., Progr. Nucl. Energie, Ser. III, Proc. Chem. 1 (1956) 122
- [82] Melnick, L.M., Freiser, H., Beeghly, H.F., Anal. Chem. 25 (1953) 856
- [83] Melnick, L.M., Freiser, H., Anal. Chem. 27 (1955) 462
- [84] Mendez, J.C., Thesis M.I.T. 1959
- [85] Meyer, R.J., Z. anorg. Chem. 32 (1902) 75

- [86] Miller, C.C., J. chem. Soc. [London] 72 (1941)
- [87] Miller, C.C., J. chem. Soc. [London] 1347 (1947)
- [88] Milner, G.W.C., Wood, A.J., Woodhead, I.L.,
Analyst 79 (1954) 272
- [89] Morrison, G.H., Anal. Chem. 22 (1950) 1388
- [90] Mylius, F., Z. anorg. Chem. 70 (1911) 203
- [91] Nachtrieb, N.H., Fryxell, R.E., J. Amer. chem. Soc.
71 (1949) 4035
- [92] Nagumo, T., Murakoshi, M., J. chem. Soc. Japan, ind.
Chem. Sect. 66 (1963) 754; *ibid.* 66 (1963) 757
- [93] Nagumo, T., Murakoshi, M., US Patent 1964, 3 151 946
(cl. 23-312)
- [94] Nernst, W., Z. physikal. Chem. 8 (1891) 110
- [95] Noyes, A.A., Bray, W.C., Spear, E.B., J. Amer. chem.
Soc. 30 (1908) 489
- [96] Ostromisslensky, I., Ber. 44 (1911) 268
- [97] Pappert, W., Dissertation Universität Münster 1964
- [98] Peppard, D.F., Mason, G.W., Maier, J.L., J. inorg.
nucl. Chem. 3 (1956) 215
- [99] Peppard, D.F., Mason, G.W., Gergel, M.V., J. inorg.
nucl. Chem. 3 (1957) 370
- [100] Pilipenko, A.T., Zh. Anal. Khim. 8 (1953) 286
- [101] Poskanzer, A.M., Dietz, R.J., Rudzitis, E., Irvine,
J.W., Coryell, C.D., Unesco Conf. Use of Radioisotope,
Paris, NS/RIC/36, 1957
- [102] Poskanzer, A.M., Dietz, R.J., Rudzitis, E., Irvine,
J.W., Coryell, C.D., Radioisotopes Sci. Res., Proc.
Intern. Conf. Paris 2 (1957) 518
- [103] Rossotti, F.J.C., Recueil Trav. chim. 75 (1956) 743
- [104] Rothe, J.W., Stahl u. Eisen 12 (1892) 1052
- [105] Rydberg, J., Bernström, B., Acta Chem. Scand. 11 (1957) 86
- [106] Saldick, J., Phys. Chem. 60 (1956) 500
- [107] Schaeppi, Y., Treadwell, W.D., Helv. chim. Acta
31 (1948) 577
- [108] Schug, S., Katzin, L.I., J. phys. Chem. 66 (1962) 907
- [109] Schwarzenbach, G., Helv. chim. Acta 32 (1949) 839
- [110] Shirodker, R.P., Dissertation Universität Münster 1965
- [111] Siddal, T., J. Amer. chem. Soc. 81 (1959) 4176
- [112] Specker, H., Bankmann, E., Angew. Chem. 67 (1955) 722
- [113] Specker, H., Hartkamp, H., Angew. Chem. 67 (1955) 173
- [114] Specker, H., Bankmann, E., Z. anal. Chem. 149 (1956) 97
- [115] Specker, H., Archiv Eisenhüttenwesen 29 (1958) 403
- [116] Specker, H., Archiv Eisenhüttenwesen 29 (1958) 467

- [117] Specker, H., Angew. Chem. 70 (1958) 403
- [118] Specker, H., Gremer, M., Jackwerth, E., Angew. Chem. 71 (1959) 492
- [119] Specker, H., Jackwerth, E., Z. anal. Chem. 167 (1959) 416
- [120] Specker, H., Hövermann, G., Z. anorg. Chem. 316 (1962) 247
- [121] Specker, H., Z. anal. Chem. 197 (1963) 109
- [122] Specker, H., Werding, G., Schiewe, G., Z. anal. Chem. 206 (1964) 161
- [123] Specker, H., Shirodker, R.P., Z. anal. Chem. 214 (1965) 401
- [124] Specker, H., Pappert, W., Z. anorg. Chem. 341 (1965) 287
- [125] Specker, H., Graffmann, G., Z. anal. Chem. 228 (1967) 228
- [126] Sutra, G., Darmois, E., Bull. soc. chim. Belges 62 (1953) 104
- [127] Swift, E.H., J. Amer. chem. Soc. 46 (1924) 2375
- [128] Thaler, H., Mühlberger, F.H., Z. anal. Chem. 144 (1955) 241
- [129] Tsintsevichi, E.P., Ivanov, V.M., Tsabel, V.A., Vestn. Moskov Univ. Ser. Khim. 5 (1963) 54
- [130] Umland, F., Habilitationsschrift TH Hannover 1957
- [131] Venkateswarlu, K.S., Charan Das, P., J. inorg. nucl. Chem. 25 (1963) 730
- [132] Vogel, H.W., Ber. 8 (1875) 1553
- [133] Wada, J., Ishij, R., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. [Tokyo] 24 (1934) 135
- [134] Wada, J., Ishij, R., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. [Tokyo] 34 (1938) 787
- [135] Werding, G., Dissertation Universität Münster 1963
- [136] Werrmann, R., Diplomarbeit TH Hannover 1955
- [137] Wiberg, E., Schmidt, M., Galinos, A.G., Angew. Chem. 66 (1954) 443; *ibid.* 66 (1954) 444
- [138] Woldbye, F., Acta Chem. Scand. 9 (1955) 299
- [139] Woodward, L.A., Bill, P.T., J. chem. Soc. [London] 1699 (1955)
- [140] Woodward, L.A., Taylor, M.J., J. chem. Soc. [London] 4473 (1960)
- [141] Zolotov, Yu.A., Seryakova, I.V., Karyakin, V., Gribov, L.A., Zubrilina, M.E., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 145 (1962) 100
- [142] Zolotov, Yu.A., Alimarin, I.A., Sukhanovskaya, A.I., Zh. Anal. Khim. 20 (1965) 165
- [143] Die Arbeiten mit dem Isotop ²⁰⁴Thallium wurden in der KFA Jülich durchgeführt

Lebenslauf

Am 9. Januar 1941 wurde ich als Sohn des Drehers Erich Henning und seiner Ehefrau Martha in Bochum geboren.

In Bochum besuchte ich von Ostern 1947 bis Ostern 1951 die Volksschule; daran anschließend bis Ostern 1957 die Jacob-Meyer-Realschule, die ich mit dem Abschluszeugnis verließ.

Vom 1. April 1957 bis zum 31. März 1960 erlernte ich bei der Firma Friedrich Krupp Hüttenwerke (Betriebsabteilung Bochumer Verein) in Bochum den Beruf eines Chemielaboranten.

Am 1. April 1960 trat ich in das Institut zur Erlangung der Hochschulreife in Essen ein und bekam nach viersemestrigem Studium am 31. März 1962 die Reife zugesprochen.

Vom Sommersemester 1962 an studierte ich an der Universität in Münster Chemie und legte dort Ende des vierten Semesters die Diplomvorprüfung ab. Anschließend setzte ich mein Studium an der Technischen Hochschule in Hannover fort und bestand Ende des achten Semesters das Diplom-Examen. Die im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover angefertigte Diplomarbeit stand unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Fischer.

Seit April 1966 bin ich im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Specker beschäftigt.

